Die Bildung von Methylketonen und Methylsäuren aus Oxymethylenverbindungen und deren Abkömmlingen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Ernst Schaeffer

aus Halle i. W.

Göttingen 1913.

Druck von August Lax in Hildesheim.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Dem Andenken meiner Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Göttingen von Januar 1912 bis März 1913 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Kötz ausgeführt.

Einteilung.

Einleitung.

Kapitel I. Reduktion von Oxymethylenverbindungen.

a) Gesättigter monocyklischer Ketone.
b) Gesättigter bicyklischer Ketone.
c) Ungesättigter monocyklischer Ketone.

Kapitel II. Reduktion der Oxymethylenverbindungen von Diketonen.

Kapitel III. Reduktion der Oxymethylenverbindungen.

a) von Ketocarbonestern.
b) von Dicarbonestern.

Kapitel IV. Reduktion der Derivate von Oxymethylenverbindungen der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.

a) Aether.
b) Ester.
c) Salze.
d) Amide, Imide, Anhydride.
e) Chloride.
f) Kondensationsprodukte des Chlorids vom Oxymethylencampher.

Kapitel V. Reduktion von Verbindungen, die gemäß ihrer Konstitution den Oxymethylenverbindungen und deren Dihydroprodukten entsprechen.

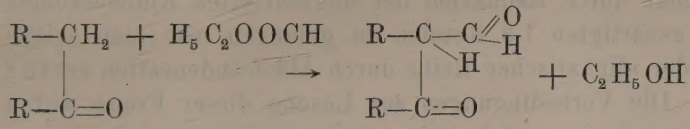
Zusammenfassung.

Einleitung.

Beim Studium der Einwirkung von Säureäthern und Natriumäthylat auf Ketone, die in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe eine CH_2 Gruppe besaßen, fand Claisen[1]) im Jahre 1889 eine neue Klasse von Verbindungen, die er zuerst als Formylverbindungen, oder Aldehydketone, bezeichnete.

Die Bildung ganz analoger Körper stellte fast zur selben Zeit Wislicenus[2]) für die Fettsäureester fest.

Man dachte sich die Bildung dieser Körper derart, daß aus je einem Molekül Keton und je einem Molekül Ameisenester zusammen ein Molekül Alkohol ausgetreten sei.



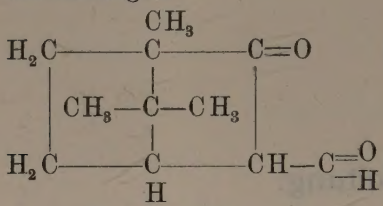
In der Tat entsprachen auch die neuen Körper in manchen Reaktionen durchaus den sonst bekannten Aldehydketonen. Sie gaben mit Eisenchlorid Rotfärbung und bildeten leicht Kupfersalze.

Bald zeigten jedoch nähere Untersuchungen des sogenannten Formylcamphers[3]), daß man es in diesen Körpern nicht mit β-Aldehydketonen, sondern mit ungesättigten β-Ketonalkoholen zu tun hatte.

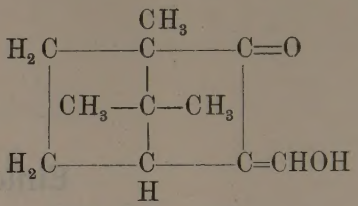
---

[1]) B. 22, 533 (1889).
[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 337 (1888).
[3]) B. 22, 3280 (1889). B. 24, Ref. S. 86 (1891). A. 281, 314 (1894).

Dementsprechend nannte Claisen von nun an diese neuen Körper nicht mehr Formyl- sondern Oxymethylenverbindungen.



Formylcampher,



Oxymethylencampher.

Während nun Claisen[1]) und Wislicenus[1]) den Weg zur Darstellung der Oxymethylenverbindungen der aliphatischen Ketone, Diketone, Ketoncarbonester, Dicarbonester, des Oxymethylenmenthons, des Oxymethylencamphers und seiner Derivate wiesen, stellten Wallach[2]) und Steindorff[3]) die Oxymethylenverbindungen einer großen Zahl hydroaromatischer Ketone dar.

Die durch Claisens Untersuchungen bewiesene Konstitution der Oxymethylenverbindungen berechtigte zu der Frage: Ist es nicht möglich, in der hydroaromatischen Chemie durch Reduktion der ungesättigten Ketonalkohole zu gesättigten 1,3 Ketolen zu gelangen, wie man solche in der aliphatischen Reihe durch Aldolcondensation erhält?

Die Vorbedingungen zur Lösung dieser Frage waren bis vor kurzem nicht sehr günstig. Bei allen damals in Betracht kommenden Reduktionsmitteln war es nicht möglich, genau eine Doppelbindung mit der berechneten Menge Wasserstoff zu sättigen. Auch lag die Möglichkeit vor, daß gleichzeitig die Alkohol- und die Ketogruppe angegriffen wurden. So zeigen denn auch in der Tat Versuche, die zur Reduktion von Oxymethylenverbindungen mit Zink und Chlorwasserstoff-Eisessig angestellt wurden, daß die

[1]) Claisen, A. 277, 75 (1894). 279, 59 (1894). A. 281, 331 (1894). 297, 20 (1897). Wislicenius, A. 363, 347 (1908).
[2]) Wallach, B. 28, 33 (1895).
[3]) Steindorff. Diss. Göttingen 1903.

Reduktion nicht beim gesättigten Alkohol stehen bleibt, sondern bedeutend weiter geht. Aschan[1]) erhielt z. B. bei einer solchen Reduktion von Oxymethylencampher und dessen Methyläther den Methylcampher. Eigene Versuche zeigten, daß in der Tat bei der Reduktion von Oxymethylencampher mit Zink und Chlorwasserstoff-Eisessig Spuren von Methylcampher entstanden waren, die Hauptmenge des Reduktionsproduktes hatte jedoch weit tiefgehendere chemische Veränderungen erlitten.

[1]) Aschan: Chemie der alicyklischen Verbindungen, S. 980.

Theoretischer Teil.

1.

a) Reduktion von Oxymethylenverbindungen gesättigter monocyklischer Ketone.

Die Möglichkeit, Oxymethylenverbindungen in gesättigte Ketonalkohole überzuführen, schien mir näher gerückt, falls es gelang, die Methode der Reduktion mit colloidalem Palladium nach Paal und Skita auch auf diese Körperklassen zu übertragen. Zwei große Vorteile dieser Reduktionsmethode sind ja die, daß man 1. die verbrauchte Wasserstoffmenge kontrollieren und somit die Reduktion nach Aufnahme der gewünschten Wasserstoffmenge unterbrechen kann, und daß man 2. bei der Reduktion ungesättigter Ketone stets erst die gesättigten Ketone erhält. Diese werden dann nur selten weiter reduziert zu Alkoholen und letztere zu Kohlenwasserstoffen umzuwandeln, das gelingt nur bei der Reduktion unter erhöhtem Druck.

Den beiden Vorteilen der genannten Hydrierungsmethoden steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß sowohl das Paalsche, wie auch das nach Skita aus Palladiumchlorür bereitete colloidale Palladium durch Säuren ausgefällt wird und dann sehr häufig die Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen, verliert.

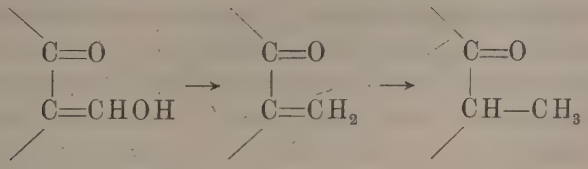
Da nun die Oxymethylenverbindungen Säuren darstellen, die sowohl Kohlensäure, wie Essigsäure aus ihren Salzen frei machen, so war es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die Paalsche Methode wohl kaum zum Ziele

führen würde. Tatsächlich zeigte auch ein Vorversuch, daß eine Paalsche colloidale Palladiumlösung sofort ausgeflockt wurde. Zwar fand trotzdem eine geringe Wasserstoffaufnahme statt, doch kam diese nach sehr kurzer Zeit zum Stillstand.

Ein bedeutend besseres Ergebnis wurde nach der Skitaschen Methode erzielt. Versuche zeigten, daß das von J. Meyer[1]) dargestellte Oxymethylen-3-methyl-1-cyklohexanon-2 sich leicht nach dieser Methode reduzieren ließ. Zwar wurde auch hier nach einiger Zeit das Palladium ausgeflockt, doch ging trotzdem die Reduktion mit ziemlicher Geschwindigkeit weiter. Außerdem wurde nicht nur die für eine, sondern die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Die Aufarbeitung des Reduktionsproduktes zeigte denn auch, daß nicht etwa der gewünschte Alkohol erhalten worden war, sondern das Orthodimethyl-1,3-hexanon-2.

Welche Erklärungsmöglichkeiten bieten sich nun für diesen eigenartigen Reduktionsverlauf, der, wie wir weiter unten sehen werden, noch an zahlreichen Oxymethylenverbindungen sowohl der hydroaromatischen, wie aliphatischen Reihe nachgewiesen wurde?

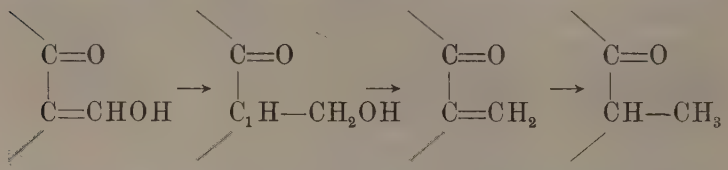
I. Zunächst könnte man vielleicht annehmen, daß durch die reaktivierende Gruppe, >C=C<, in α-Stellung zum OH, die Beweglichkeit des Hydroxyls derartig gesteigert sei, daß die Reduktion zuerst an der OH Gruppe angriffe. Es würden dann in diesem Falle zuerst Methenketone entstehen, die dann sofort weiter reduziert würden zu Methylketonen.



[1]) Diss. Göttingen 1913.

Man hat ja auch gezeigt, daß ein zur CO oder sonstigen ungesättigten Gruppe in α-Stellung befindliches Wasserstoffatom sehr beweglich ist[1]) und sich leicht gegen Cl, $-COCH_3$ usw. austauschen läßt. Will man aber die sehr leichte Wasserstoffaufnahme der Oxymethylengruppen auf den Einfluß reaktivierender Gruppen zurückführen, so liegt wohl folgende

II. Erklärungsmöglichkeit näher. Die doppelte Kohlenstoffbindung der Oxymethylenkörper nimmt unter dem Einfluß einer β-ständigen Ketogruppe besonders leicht Wasserstoff auf, und es entsteht primär ein gesättigter β-Ketonalkohol. In diesem zeichnet sich nun, wie allgemein bekannt, das in 1 Stellung zur Ketongruppe befindliche



Wasserstoffatom durch besondere Reaktionsfähigkeit aus. Dem entspricht in der aliphatischen Chemie, daß β-Ketonalkohole, die durch Aldolkondensation entstehen, leicht Wasser abspalten und in die ungesättigten Ketone übergehen.

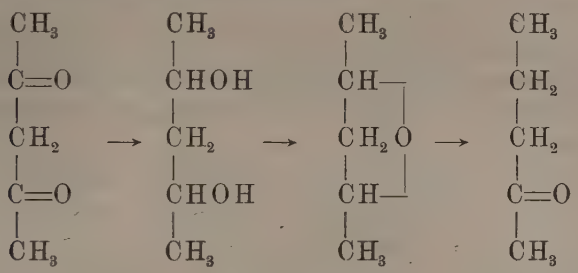
Es wäre also wohl denkbar, daß die aus den Oxymethylenverbindungen sich bildenden β-Ketonalkohole unter den Enstehungsbedingungen sehr leicht Wasser abspalten, Methenketone bilden und zu Methylketonen weiter reduziert werden.

III. Schließlich wäre noch folgende Erklärung des Reaktionsverlaufes möglich. In den Oxymethylenverbindungen sind konjugierte Doppelbindungen vorhanden, die nach Thiele sehr additionsfähig sind. Es wäre also vielleicht möglich, daß sich bei der Reduktion von Oxymethylenverbindungen vier Atome Wasserstoff an die

[1]) Vergl. Henrich: Theorien der organ. Chemie. 1912 S. 94.

konjugierten Doppelbindungen lagern und so 1,3 Glycole bilden. Diese spalten nun leicht Wasser ab, geben innere Anhydride und werden durch verdünnte Schwefelsäure zu Methylketonen umgelagert.

Die Bildung eines 1,3 Glycols und dessen Umlagerung zum Keton nimmt z. B. in neuster Zeit W. Ipatiew[1]) bei seiner Reduktion von Acetylaceton mit Platinmetallen unter hohen Drucken und bei erhöhter Temperatur an. Er stellt sich den Verlauf der Reduktion folgendermaßen vor. Aus dem Acetylaceton entsteht das Dimethyltrimethylenglycol, dieses geht in das Anhydrid über, das sich dann zum Methyl-n-propylketon umlagert.



Dieses sind die drei Möglichkeiten, den eigenartigen Verlauf der Reduktion von Oxymethylenverbindungen zu Methylketonen zu erklären. Es schien jedoch vollkommen unmöglich, im Laufe der Untersuchungen, Zwischenprodukte zu fassen, die gestatteten, einen sicheren Schluß auf den Verlauf der Reduktion zu ziehen. Sowohl bei den Oxymethylenverbindungen der Reihen des Pentanons, Hexanons, Menthons und Camphers, als auch bei den Verbindungen der aliphatischen Chemie konnten stets nur die Methylverbindungen gefaßt werden, bis es sich schließlich, wie wir weiter unten sehen werden, bei der Untersuchung des Oxymethylendihydrocarvons zeigte, daß die zweite Erklärungsmöglichkeit die richtige ist.

[1]) B. 45, 3223 (1912).

Im Folgenden sei betrachtet, auf welche Körperklassen die neue Methylierungsmethode ausgedehnt wurde und mit welchem Erfolge. Die gesättigten monocyklischen Ketone wurden als erste einem eingehenden Studium unterzogen. Beim Cyclohexanon und seinen Derivaten ließ sich die Reduktion der Oxymethylenverbindungen am leichtesten durchführen.

Ohne jede Änderung konnte hierzu das Skitasche Verfahren mit Palladiumchlorür und 1% Gummiarabikumlösung als Schutzcolloid verwandt werden. In allen Fällen trat eine sehr schnelle Absorption ein, die stets genau das Doppelte des für eine Doppelbindung notwendigen Wasserstoffs betrug.

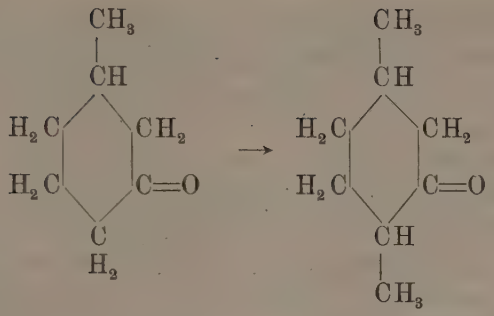
Aus dem Cyclohexanon erhielt ich das 1,2 Methylcyclohexanon, das in seinen Eigenschaften mit dem von Wallach[1]) aus 1,3 Methylcyclohexanon gewonnenen übereinstimmte.

Das Methyl-1-cyclohexanon-2 wurde abgewandelt zum Dimethyl-1, 3-cyclohexanon-2, das mit dem von Zelinsky[2]) und Kipping dargestelltem Dimethyl-1, 3-cyclohexanon-2 identisch war.

Drittens wurde auf diese Weise das Methyl-1-cyclohexanon-3 methyliert zum Dimethyl-1, 4-cyclohexanon-3. Seine Konstanten stimmten mit dem von Sabatier[3]) und etwa zu gleicher Zeit von Blendermann[4]) dargestellten Dimethyl-1, 4-cyclohexanon-3 überein.

Nun bewies Blendermann, daß bei seiner Methylierungsmethode die neue Methylgruppe in 4 Stellung zur schon vorhandenen getreten war. Daraus folgt, daß beim β-Methylhexanon die Oxymethylengruppe in γ-Stellung zur Methylgruppe tritt und so auch nach dieser Methode eine eindeutige Methylierung des β-Methylhexanons möglich ist.

[1]) A. **329**, 376 (1903).
[2]) B. **30**, 1542 (1897).
[3]) C. 1906 II. 1249.
[4]) B. **45**, 3702 (1912).



Im Gegensatz zu der sehr leichten Methylierungsmöglichkeit der eben erwähnten Ketone setzte die Oxymethylenverbindung des Menthons der Reduktion schon größere Schwierigkeiten entgegen. Während bei den früheren Reduktionen das Kolloid nur langsam koagulierte, wurde vom Oxymethylenmenthon das Palladium sehr schnell ausgeflockt und ballte sich dann so stark zusammen, daß trotz anfänglicher sehr schneller Wasserstoffaufnahme die Reduktion von 1,5 g Substanz nicht zu Ende kam.

Bedeutend besseren Erfolg erzielte ich mit folgender Versuchsanordnung[1]). Es wurde zuerst die methylalkoholische Lösung der Substanz in die Ente gebracht und dann vorsichtig die wäßrige Palladiumchlorürlösung ohne Schutzcolloid darunter geschichtet. Beim darauffolgenden kräftigen Schütteln trat, während das Palladiumchlorür noch reduziert wurde, eine ganz besonders schnelle Wasserstoffaufnahme ein, und obwohl das Palladium sehr bald ausfiel, kam die Reduktion von 1,5 g glatt zu Ende. Wurden größere Mengen (10—15 g) Oxymethylenverbindung reduziert, so setzte ich in Zwischenräumen frisches Palladiumchlorür zu und konnte so die Reduktion gut zu Ende führen. Diese Methode, die bei einer großen Anzahl Körper im Verlaufe der Arbeit angewendet wurde, bewährte sich in den meisten Fällen.

---

[1]) vergl. Skita: Katalytische Reduktionen 1912, S. 23.

Das Oxymethylenmenthon wurde auf diese Weise übergeführt in das o-Methylmenthon, das schon früher von Martin[1]) aus Menthonnatrium und Jodmethyl hergestellt worden war.

Auf dieselbe Art wie beim Menthon gelang die Reduktion des Oxymethylenpentanons zum o-Methylpentanon. Leider standen mir nur sehr geringe Mengen dieser kostbaren Verbindung zur Verfügung, doch zeigten der Schmelzpunkt und die Analyse des Semicarbazons[2]), daß Orthomethylpentanon vorlag.

b) Reduktion von Oxymethylenverbindungen gesättigter bicyklischer Ketone.

Nachdem an den eben behandelten Beispielen gezeigt worden war, daß sich die gesättigten monocyklischen Ketone nach dieser neuen Methode leicht methylieren lassen, war es natürlich vom größten Interesse festzustellen, ob bei den gesättigten bicyklischen Ketonen die Reduktion der Oxymethylenverbindungen sich ebenso leicht durchführen ließ.

Als Beispiel wurde der von Claisen[3]) dargestellte Oxymethylencampher gewählt. Die Schwierigkeiten, die sich zuerst beim Oxymethylenmenthon zeigten, traten hier in ganz bedeutend verstärktem Maße zu Tage.

Zuerst wurde versucht, den Oxymethylencampher nach Skita mit und ohne Schutzcolloid zu reduzieren. Es zeigte sich auch in beiden Fällen eine deutliche Wasserstoffaufnahme, doch wurde das Palladium so schnell und so grob ausgeflockt, daß die Reduktion sehr bald zum Stillstand kam und auch durch Zusatz von neuem Palladiumchlorür nur in ganz unbedeutendem Maße weitergeführt werden konnte.

---

[1]) Semmler Bd. III, S. 330.
[2]) Wallach, A. **331**, 322 (1904).
[3]) B. 22, 533 (1898); A. **281**, 314 (1894).

Da ich annahm, daß vielleicht die Reduktion nur an dem zu sauren Charakter des Oxymethylencamphers scheitere, suchte ich auch hier die von Willstätter[1]) mit viel Erfolg angewandte Reduktion mittelst Palladiummohr in Eisessig-Lösung anzuwenden. Es wurde in diesem Falle auch wirklich etwas mehr Wasserstoff aufgenommen, und beim Aufarbeiten des Reduktionsproduktes erhielt ich etwas Methylcampher, doch konnte eine vollständige Reduktion auch auf diese Weise nicht erzielt werden.

Gänzlich versagte auch ein Reduktionsversuch nach Kelber und Schwarz[2]).

Diese außerordentlich schwierige Reduktion des Oxymethylencamphers ist, meines Erachtens, nur zum Teil auf den stark sauren Charakter dieser Verbindung zurückzuführen; die Hauptursache dagegen ist wohl die geringere Additionsfähigkeit der Doppelbindung, die sich schon beim Oxymethylenmenthon zeigte.

Beeinflußt wird die Reduktionsfähigkeit der Doppelbindung durch die Carbonylgruppe, die ihrerseits in ihrer Wirkung abgeschwächt wird, je stärker die benachbarten Kohlenstoffatome mit Alkylen beladen sind.

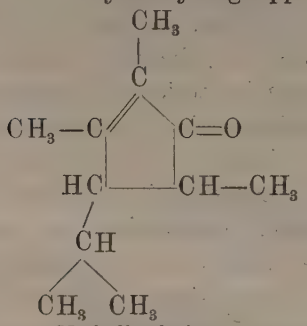
Für diese geringere Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung spricht auch die Tatsache, daß Oxymethylenmenthon sich bedeutend langsamer an der Luft zersetzt wie die Oxymethylenhexanone, und der Oxymethylencampher wiederum bedeutend länger unzersetzt haltbar ist als das Oxymethylenmenthon.

c) Reduktion von Oxymethylenverbindungen ungesättigter monocyklischer Ketone.

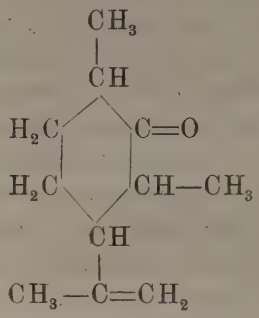
Eine weitere interessante Frage war die: Wie verhalten sich die Oxymethylenverbindungen der ungesättigten hydroaromatischen Ketone? Als Beispiele wurden das Oxymethylenisothujon und das Oxymethylendihydrocarvon gewählt.

[1]) B. 45, 1471 (1912).
[2]) B. 45, 1950 (1912).

Es traten auch hier dieselben Erscheinungen auf, wie bei den höher substituierten gesättigten Ketonen. Die vollkommene Reduktion der Oxymethylenverbindungen gelang bei keiner der angewandten Methoden. Stets waren noch kleinere oder größere Mengen von Oxymethylenverbindungen vorhanden, die durch Waschen mit verdünnter Natronlauge entfernt werden mußten. Ich konnte aber dennoch auf diese Weise die bisher unbekannten Methylverbindungen vom Isothujon und Dihydrocarvon erhalten und so gleichzeitig zeigen, daß sich die Doppelbindung im Fünfring und in der Isopropylengruppe noch schwerer reduzieren läßt, als die Oxymethylengruppe.



Methylisothujon.



Methyldihydrocarvon.

Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man folgendes bedenkt: 1. Der chemische Charakter der Oxymethylengruppe setzt die Wirksamkeit des Palladiums stets herab und erlaubt deshalb nur die Reduktion ganz besonders beweglicher Doppelbindungen.

2. Challenger[1]) stellte fest, daß sich weder Isothujon noch Dihydrocarvon nach Skita sehr leicht reduzieren lassen.

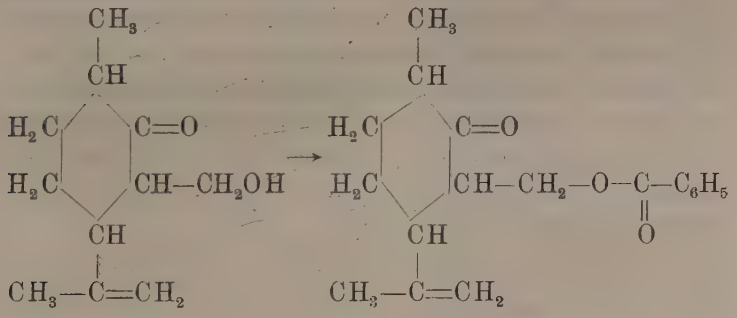
Die Reduktion des Oxymethylenisothujons und Oxymethylendihydrocarvons ergaben noch folgende interessante Tatsachen:

Beim Reduzieren von 20 g Oxymethylenisothujon nach der Skitaschen Impfmethode[2]) gewann ich neben 10 g

[1]) Diss. Göttingen 1912.
[2]) B. 45, 3316 (1912).

Methylisothujon 7 g unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Daraus geht hervor, daß die verschiedenen Reduktionsphasen nicht hintereinander, sondern nebeneinander verlaufen.

Sodann zeigte die Reduktion von Oxymethylendihydrocarvon nach der Skitaschen Impfmethode, daß die oben erläuterte zweite Reduktionsmöglichkeit die richtige ist. Die Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons verlief nämlich nach dieser Methode äußerst langsam und unvollständig. Es ergab sich ein für die Methylverbindung viel zu hoch siedendes Öl. Ohne dieses vorher mit Natronlauge zu waschen, behandelte ich es sofort mit Benzoylchlorid und konnte so das Zwischenprodukt, den β-Ketonalkohol, in Gestalt seiner Benzoylverbindung isolieren. Dies war deshalb möglich, weil das Oxymethylendihydrocarvon unter den angewendeten Bedingungen nur dickflüssiges Öl ergibt, während das Benzoat des β-Ketonalkohols gut und schnell kristallisiert.



2.

Reduktion der Oxymethylenverbindungen von Diketonen.

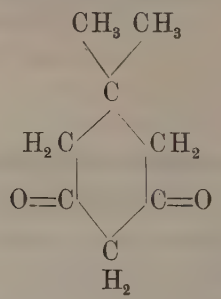
Im Anschluß an die Untersuchungen der Oxymethylenverbindungen von Monoketonen schien es mir sehr wünschenswert, zu erfahren, wie sich Oxymethylengruppen bei der Reduktion nach Skita verhalten, wenn sie unter dem Einfluß von zwei orthoständigen Ketogruppen, oder einer

Keto- und einer Carboxäthylgruppe, oder zweier Carboxäthylgruppen stehen.

Von den in Betracht kommenden Diketonen wurde das von Claisen[1]) dargestellte Oxymethylenacetylaceton untersucht. Es wurde hierbei zwar die Isolierung des Oxymethylenacetylacetons umgangen, da zur Reduktion das bei der Kondensation von Acetylaceton und Orthoameisenester mit Essigsäureanhydrid entstehende Äthoxymethylenacetylaceton verwandt wurde. Da jedoch, wie wir weiter unten sehen werden, aus den freien Äthern zuerst die Oxymethylenverbindungen entstehen und diese dann reduziert werden, so gelten die beim Äthoxymethylenacetylaceton gemachten Erfahrungen auch für die freie Oxymethylenverbindung.

Die Reduktion nach Skita verlief außerordentlich glatt und ergab das asymmetrische Diacetyläthan, das Dunstan und Dymont[1]) aus Acetylaceton, Natrium und Jodmethyl erhalten hatten.

Der Versuch, auch aus einem hydroaromatischen 1,3 Diketon die Oxymethylenverbindung zu erhalten, verlief negativ, da das zur Kondensation mit Natrium und Amylformiat verwandte 1,1-Dimethyl-cyklohexandion-3,5 nur in der Enolform reagierte. Es gab also das Dimethyldihydroresorcin anstatt der Oxymethylenverbindung nur das eigene Natriumsalz, das natürlich beim Ansäuren das Ausgangsmaterial zurücklieferte.



[1]) A. 297, 57 (1897),
[2]) Soc. 59, 428 (1891), Soc. 61, 848 (1892).

3.

a) Reduktion von Oxymethylenverbindungen der Ketocarbonester.

Ein ganz analoges Resultat wie beim Acetylaceton erhielt ich beim Oxymethylenacetessigester. Wenn die Reduktion auch nicht ganz so leicht verlief, wie beim Acetylaceton, so konnte doch durch mehrfachen Zusatz von frischem Palladiumchlorür die Reduktion vollkommen zu Ende gebracht werden. In quantitativer Ausbeute wurde Methylacetessigester erhalten, der in seinen Konstanten vollkommen mit dem von Brühl[1]) dargestellten übereinstimmte.

Beim Oxymethylenacetessigester zeigte sich aber auch noch folgende interessante Tatsache: In geringen Mengen (0,3 g) nahm diese Verbindung auch bei der Reduktion mit col. Palladium nach Paal für zwei Doppelbindungen Wasserstoff auf. Hieraus geht hervor, daß die Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten β-Ketonalkohol nicht zurückzuführen ist auf die bei der Reduktion nach Skita vorhandene Salzsäure, sondern auf die große Beweglichkeit des unter der Einwirkung einer Ketogruppe resp. Keto- und Carboxäthylgruppe stehenden Wasserstoffatoms.

b) Reduktion der Oxymethylenverbindungen von Dicarbonestern.

Im auffallenden Gegensatz zu den Verbindungen, deren Oxymethylengruppen unter dem Einfluß von Keto- oder Keto- und Carboxäthylgruppen standen, verhielten sich nun die nur unter dem Einfluß von Carboxäthyl stehenden Oxymethylengruppen. Als Beispiele hierfür mögen der nach Claisen und Haase[2]) dargestellte Oxymethylenmalonester und der von Wislicenus[3]) bereitete Oxymethylenbernsteinsäureester dienen.

[1]) J. f. pr. Ch. (2) **50**, 129 (1894).
[2]) A. **277**, 75 (1894).
[3]) A. **363**, 347 (1908).

In beiden Fällen war eine Reduktion zu der entsprechenden Methylverbindung unmöglich, doch zeigten die beiden Körper folgende hochinteressante Unterschiede: Der Oxymethylenmalonester nahm auf keine Weise irgendwelchen Wasserstoff auf, während beim Oxymethylenbernsteinsäureester zuerst eine geringe Wasserstoffaufnahme stattfand. Es neigte also offenbar die Doppelbindung, die nur unter dem Einfluß einer Carboxäthylgruppe stand, mehr zur Wasserstoffaufnahme, als die Oxymethylengruppe, die zwei Carboxäthylgruppen benachbart war.

Aus diesen Versuchsergebnissen kann man mit ziemlicher Gewißheit schließen, daß die außerordentlich leichte Reduzierbarkeit der Oxymethylenverbindungen von Ketonen, Diketonen und Ketocarbonestern auf dem stark negativen Charakter der Carbonylgruppen beruht, während offenbar die Nachbarschaft von bedeutend weniger negativen Carboxäthylgruppen die Auflösbarkeit der Doppelbindung hemmt.

Diese geringere Beweglichkeit der Doppelbindung tut sich auch hier, wie beim Oxymethylenmenthon und Oxymethylencampher, in der Tatsache kund, daß Oxymethylenbernsteinsäureester sich länger unzersetzt hält, als die Oxymethylenketone, und daß Oxymethylenmalonester monatelang unzersetzt haltbar ist.

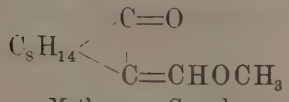
4.

Reduktion der Derivate von Oxymethylenverbindungen der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.

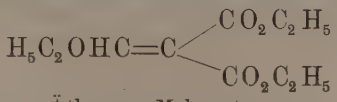
a) Äther.

Um den Einfluß der mehr oder minder negativen Radikale auf die Reduktion der Oxymethylenverbindungen genauer zu verfolgen, untersuchte ich die Äther, Ester, Amide, Chloride usw. der verschiedenen Oxymethylenverbindungen. Falls ihre Reduktion gelang, lag hier ja auch eine zweite Möglichkeit vor, um zu den ursprünglich gesuchten β-Ketonalkoholen und ihren Derivaten zu gelangen.

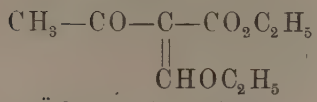
Die Äther der Oxymethylene des Camphers, Malonesters, Acetessigesters und Acetylacetons wurden zuerst den verschiedenen Reduktionsmethoden unterworfen, und



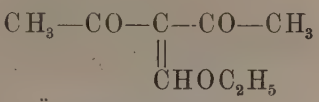
Methoxym. Campher.



Äthoxym. Malonester;



Äthoxym. Acetessigester.



Äthoxym. Acetylaceton.

es stellte sich hierbei folgende Gesetzmäßigkeit heraus: Werden die Äther der betreffenden Oxymethylene durch Wasser nicht verseift, so findet auch keine Wasserstoffaufnahme statt. Tritt dagegen durch Wasser leicht Spaltung ein, so wird für zwei Doppelbindungen Wasserstoff aufgenommen, und es resultieren die auch aus den freien Oxymethylenverbindungen entstehenden Methylketone.

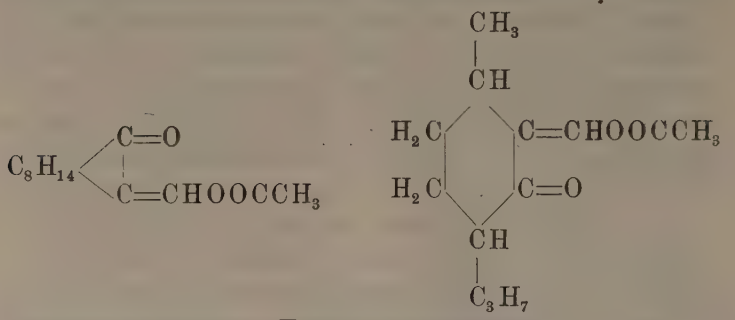
Methoxymethylencampher und Äthoxymethylenmalonester, die erst mit stärkeren Mitteln verseift werden können, nahmen z. B. keinen Wasserstoff auf, obwohl das verwandte Palladium durchaus reaktionsfähig war, wie Kontrollversuche mit Allylharnstoff vor Abbruch eines jeden Versuches zeigten.

Dagegen wurden die Äther vom Oxymethylenacetessigester und Oxymethylenacetylaceton, die ja schon beim Schütteln mit Wasser verseift werden, offenbar zuerst zu den freien Oxymethylenverbindungen verseift und dann quantitativ zu den schon oben erwähnten Methylverbindungen reduziert.

b) Ester.

Ganz analoge Resultate zeitigten die Reduktionsversuche bei den Acetaten des Oxymethylencamphers und Oxymethylenmenthons. Mit col. Palladium nach Paal reduziert, nahmen die Acetate etwas mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge auf, das

Palladium flockte allmählich aus, das Reduktionsprodukt zeigte saure Eigenschaften und enthielt Essigsäure, Methylketon, verseiftes und unverseiftes Ausgangsmaterial. Leider



konnte eine scharfe Trennung und somit Analysen der einzelnen Spaltungsprodukte nicht erreicht werden.

Wurde dagegen das Acetat vom Oxymethylencampher unter Ausschluß von Wasser entweder in Eisessig nach Kelber und Schwarz,[1]) oder in absolutem Methylalkohol mit Palladiummohr zu reduzieren versucht, so wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Ein deutlicher Beweis, daß auch hier erst Verseifung des Esters zu den freien Oxymethylenverbindungen stattfinden muß.

Da diese Verseifung ziemlich langsam fortschreitet, konnte die Reduktion des Oxymethylencamphers bedeutend weiter geführt werden als sonst, denn die entstehenden kleinen Mengen von Oxymethylencampher wurden immer sofort reduziert, wodurch die lähmende Wirkung des freien Oxymethylencamphers auf das col. Palladium fast vollkommen fortfiel.

c) Salze.

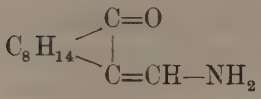
Da Wallach[2]) ungesättigte organische Säuren, z. B. Thujaketosäure, mit col. Palladium in Form ihrer Natriumsalze mit gutem Erfolg reduzieren konnte, unternahm ich bei dem Oxymethylencampher einen ähnlichen Versuch.

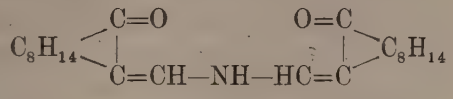
[1]) B. **45**, 1950 (1912).
[2]) A. **381**, 83 (1911).

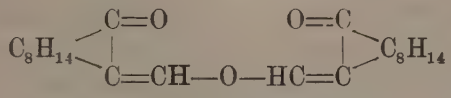
Doch verwandte ich nicht das Natriumsalz, da dies in wäßriger Lösung viel zu stark dissoziiert ist und somit das Palladium unwirksam macht, sondern ich stellte meinen Versuch mit dem in Methylalkohol ziemlich leicht löslichem Eisen- und Kupfersalz an. Doch auch hier blieb jede Reduktion aus.

d) Amide, Imide, Anhydride.

Mit ebenso negativem Erfolge verliefen die Reduktionsversuche des Amids, Imids, Anhydrids vom Oxymethylencampher und des Amids vom Oxymethylenmalonester. Bei keinem der erwähnten Stoffe war trotz zahlreicher Versuche,







wie der experimentelle Teil zeigen wird, eine Wasserstoffabsorption zu erzielen.

Diese Untersuchungen beweisen wohl zur Genüge die beim Oxymethylenmalonsäureester ausgesprochene Vermutung, daß unter dem Einfluß positiver oder weniger stark negativer Atomgruppen die Reduktion der Oxymethylenverbindungen und ihrer Derivate leidet, ja ganz verhindert wird.

Daß aber andererseits durch Einführung eines negativen Radikals an Stelle der OH-Gruppe die Reduktion von sonst nur sehr schwierig, oder garnicht reduzierbaren Oxymethylenverbindungen sehr leicht gelingt, zeigen folgende Beispiele.

e) Chloride.

Sowohl das Chlorid vom Oxymethylencampher, wie vom Oxymethylenbernsteinsäureester nahmen bei der Reduktion leicht vier Atome Wasserstoff auf. Es war also

die sonst nur ganz unvollständig reduzierbare Doppelbindung, durch Einführung des negativen Chlors an Stelle der Hydroxylgruppe, zu einer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung geworden.

Aus dem Chlorid des Oxymethylencamphers bildete sich bei der Reduktion nach Paal, in guter Ausbeute der von Aschan[1]) beschriebene Methylcampher, während das Chlorid vom Oxymethylenbernsteinsäureester, mit Palladiumchlorür und Schutzcolloid reduziert, ein Gemisch des Diäthyl- und Dimethylesters der Methylbernsteinsäure lieferte, das durch Verseifung zur Methylbernsteinsäure charakterisiert wurde.

Die Reduktion ist wohl ganz analog der der freien Oxymethylene zu erklären. Es entstehen zuerst die sehr unbeständigen β-Chlorketone,[2]) die durch Salzsäureabspaltung in Methenketone übergehen. Diese werden dann sofort weiter reduziert zu den o-Methylketonen.

Versuche beim Chlorid vom Oxymethylencampher durch Unterbrechung der Reduktion nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge gesättigte β-Chlorketone zu erhalten, ergaben vollkommen chlorfreie Reduktionsprodukte.

f) Kondensationsprodukte des Chlorids vom Oxymethylencampher.

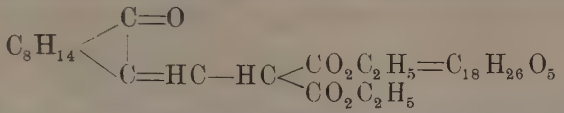
Im Anschluß an die Reduktion der Chloride seien noch einige Kondensationsprodukte erwähnt, die aus dem Chlorid des Oxymethylencamphers mit Na-Malonester, Na-Methylmalonester und Na-Methylacetessigester erhalten wurden.

Diese Versuche wurden unternommen, um über die primär erwarteten ungesättigten Ketocarbonester zu den höheren Homologen des Methylcamphers zu gelangen.

Bei der Kondensation des Chlorids mit Na-Malonester erhielt ich einen kristallinen Körper, der gesättigt war und dessen Analyse nicht auf den erwarteten Körper von

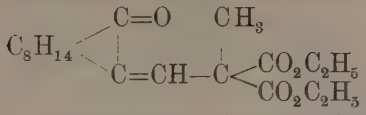
[1]) Chemie der alicykl. Verbindungen, S. 980.
[2]) Vgl. Blaise C. 1905 I., S. 431.

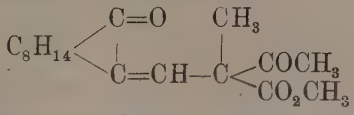
der Formel $C_{18}H_{26}O_5$ stimmte, sondern auf einen Körper von der Bruttoformel $C_{18}H_{17}O_3$. Da nun im Malonesterrest sich ein bewegliches Wasserstoffatom befand, das vielleicht irgend eine Nebenreaktion veranlaßt hatte, versuchte



ich durch Kondensation des Chlorids mit Na-Methylmalonester und Na-Methylacetessigsaurem-Methyl zum gewünschten Ziele zu gelangen.

In der Tat erhielt ich auch in diesen beiden Fällen gut kristallisierte Produkte, die in ihrer prozentualen Zusammensetzung den gesuchten Körpern entsprachen.

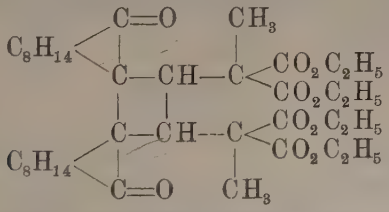




Aber auch diese Kondensationsprodukte hatten keine Doppelbindungen mehr, denn sie reagierten weder mit Kaliumpermanganat, noch nahmen sie bei der Reduktion nach Paal Wasserstoff auf.

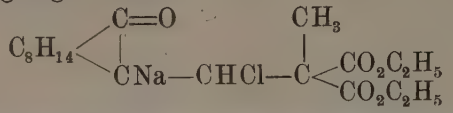
Daß die Estergruppen noch intakt waren, konnte durch Verseifung des Kondensationsproduktes vom Methylmalonester bewiesen werden.

Es blieben jetzt zur Erklärung der fehlenden Doppelbindungen nur noch zwei Möglichkeiten: Erstens konnte

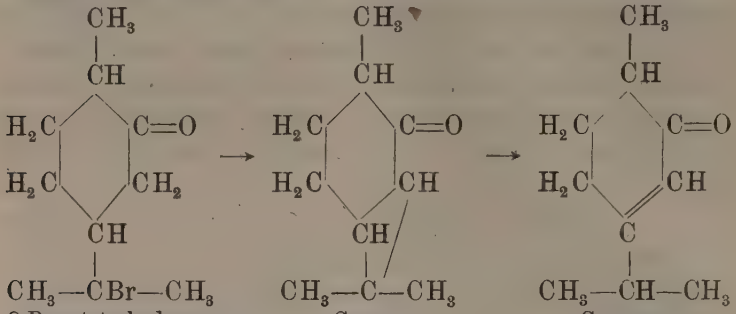


die Doppelbindung vielleicht durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle aufgehoben sein. Dem widersprach jedoch die vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung, die auf den gesuchten, monomolekularen Körper hinwies.

Zweitens aber war es möglich, daß sich, bei der großen Beweglichkeit der Doppelbindung des Chlorids vom Oxymethylencampher, der Na-Methylmalonester an die Doppelbindung angelagert hatte.



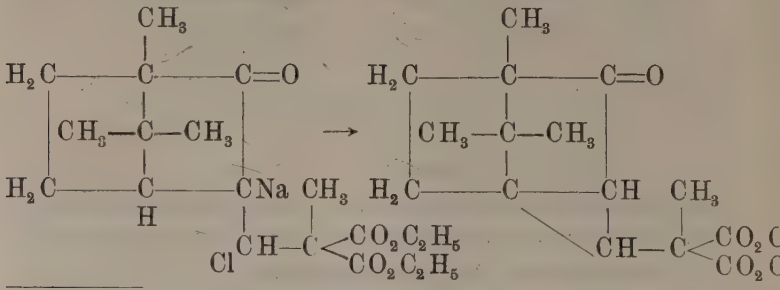
Dieses Produkt konnte dann, analog der Bromwasserstoffabspaltung beim Übergang des 8-Bromtetrahydrocarvons



8-Bromtetrahydrocarvon. Caron. Carvenon.

in das Carvenon[1]) Chlorwasserstoff abgespalten haben, der aus dem Natriumsalz sofort die Wasserstoffverbindung frei machte.

Daß sich das entstandene Produkt nicht weiter umlagerte, entsprechend dem Caron, ist kein Wunder, denn es war ja durch die Salzsäureabspaltung ein System von zwei beständigen, ineinandergeschobenen Sechsringen entstanden.



[1]) v. Baeyer, B. 27, 1919 (1894).

Im Anschluß hieran sei noch erwähnt, daß das Kondensationsprodukt vom Na-Methylacetessigester durch fraktionierte Kristallisation in drei Isomere zerlegt werden konnte.

Auf eine genauere Untersuchung dieser Körper ging ich nicht ein, da dies außerhalb des Rahmens meiner Arbeit lag.

5.

Reduktion von Verbindungen, die gemäß ihrer Konstitution den Oxymethylenverbindungen und deren Dihydroprodukten entsprechen.

Zum Schluß seien noch einige Reduktionsversuche erwähnt, die mit Aldol (einem Ketonalkohol), β-Jodpropionsäureester und solchen Verbindungen angestellt wurden, die ihrer Konstitution nach als Oxymethylenverbindungen angesprochen werden können.

Der Versuch, Aldol und β-Jodpropionsäureester nach Paal und Skita zu reduzieren, war deshalb von Interesse, weil diese Körper β-Ketonalkohole und β-Halogenketone darstellen, die ja, wie ich oben zeigte, als Zwischenprodukte der Reduktion von Oxymethylenverbindungen und deren Chloride anzusehen sind.

Es müßte also Aldol beim Schütteln mit col. Palladium und Wasserstoff, in methylalkoholischer Lösung, Wasser abspalten und zum Butyraldehyd reduziert werden. Der Versuch zeigte jedoch, daß dieser Reduktionsverlauf nicht eintritt. Es sind also die Aldole offenbar bedeutend beständiger, als die β-Ketonalkohole, die aus den Oxymethylenverbindungen entstehen.

Dagegen zeigte der β-Jodpropionsäureester, bei der Reduktion nach Skita, in der Tat eine geringe Wasserstoffabsorption, und aus dem Verhalten der Lösung, beim Zufügen von frischem Palladiumchlorür, war deutlich ersichtlich, daß sich Jodwasserstoff in der Flüssigkeit befand. Beim Zufügen von Palladiumchlorür trat nämlich eine tief braunrote Färbung, infolge von Jodausscheidung, ein,

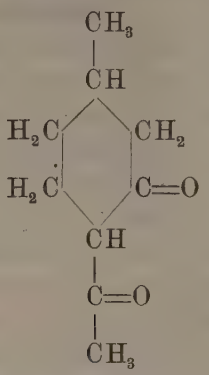
die jedoch beim Schütteln mit Wasserstoff allmählich wieder verschwand.

Das Palladium wurde dabei trotz Schutzcolloid sofort ausgefällt und von dem freien Jod so schnell vergiftet, daß ein zu Ende führen der Reduktion unmöglich war.

Auch hier tritt also wiederum die bedeutend größere Reaktionsfähigkeit der Halogenverbindungen zu Tage.

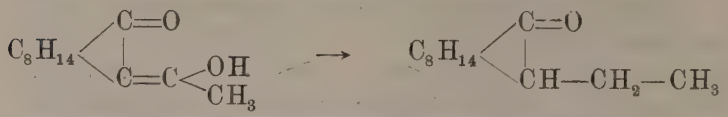
Sodann wurden noch das Acetylaceton und die Acetylverbindungen des Camphers und β-Methylhexanons

;



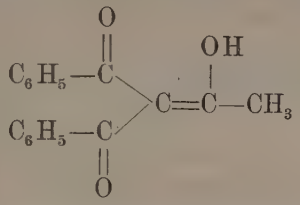
untersucht. Diese Körper liegen ja immer z. T. in Enolform vor und können dann als Oxymethylenverbindungen angesprochen werden, die am =CHOH methyliert sind.

Es war ja nun möglich, daß die Enolform analog den Oxymethylenverbindungen reduziert und dadurch weitere Bildung von Enolform und Reduktion derselben veranlaßt wurde, bis schließlich das ursprüngliche Diketon zum entsprechenden Monoketon reduziert worden war.



Der Versuch lehrte jedoch, daß diese Hydrierung nach Paal unter gewöhnlichem Druck durchaus nicht eintritt. Es wurde kein Wasserstoff absorbiert.

Da nun beim Acetylaceton und bei den Acetylverbindungen des β-Methylhexanons und Camphers durch das Gemisch von Keto- und Enolform die Reduktion behindert werden konnte, stellte ich mir Dibenzoylacetylmethan dar, dessen Enolform ja nach Claisens[1]) Vorschrift leicht vollkommen rein zu erhalten ist und sich auch unter dem Einfluß von Lösungsmitteln nur sehr langsam in die Ketoform umlagert.



Aber auch die Hydrierung dieses Körpers war unter den oben erwähnten Bedingungen nicht zu erreichen.

Es ist also offenbar nicht das Gemisch von Keton und Enol, das die Reduktion verhindert, sondern die Ursache dieser Mißerfolge ist wohl im Bau der Körper zu suchen. Es könnte nach den erwähnten Beispielen beinahe scheinen, als ob die Einführung einer Methylgruppe an Stelle des H-Atoms der Oxymethylengruppe ganz analog auf die Doppelbindung wirkt, wie eine Verätherung oder Veresterung der OH Gruppe.

Die eben erwähnten Versuchsergebnisse werden durch die vor kurzem erschienenen Mitteilungen W. Ipatiews[2]) nicht widerlegt. Es gelang zwar Ipatiew das Acetylaceton zum Methylpropylketon zu reduzieren. Doch geschah diese Reduktion bei höherer Temperatur und unter erhöhtem Druck, bei denen, wie schon Skita[3]) zeigte, Hydrierungen vor sich gehen, die unter gewöhnlichem Druck unmöglich sind.

---

[1]) A. **291**, 56 (1896).
[2]) B. **45**, 3223 (1912).
[3]) Chem. Ztg. 1911, 1098.

Experimenteller Teil.

1.

Darstellnng des Dimethyl-1,3-hexanons-2.

Zur Reduktion wurde das von J. Meyer[1]) hergestellte Oxymethylen-3-methyl-1-hexanon-2 verwandt.

0,5 g der frisch destillierten Substanz wurden in Methylalkohol gelöst und nach Skita mit einer Auflösung von 0,1 g $PdCl_2$ in 10 ccm Wasser, unter Zusatz von 5 ccm 1 proz. Gummiarabikumlösung, reduziert. Es wurden anstatt der für eine Doppelbindung berechneten 80 ccm, 160 ccm Wasserstoff aufgenommen. Es waren also offenbar zwei Doppelbindungen reduziert worden.

Nachdem unter denselben Bedingungen und Erscheinungen noch 4 g reduziert worden waren, wurde das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf übergeblasen, ausgeäthert und über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers ging der Rückstand im Vakuum bei 160—170° u. 12 mm über. Es war ein menthonartig riechendes Öl, das leicht ein Semicarbazon gab, das nach zweimaligen Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 196° schmolz. Dieser Schmelzpunkt stimmt überein mit dem vom Semicarbazon des einen aktiven Dimethyl-1,3-cyklohexanons-2, das Zelinsky und Kipping[2]) darstellten.

Darstellung des Orthomethylhexanons.

Das nach der Vorschrift von Wallach[3]) dargestellte Oxymethylenhexanon wurde in Mengen von 10 g nach Skita reduziert. Auch hier wurde für zwei Doppel-

[1]) Diss. Göttingen 1913.
[2]) B. **30**, 1542 (1897).
[3]) A. **329**, 117 (1903).

bindungen Wasserstoff aufgenommen. Das Reduktionsprodukt wurde in derselben Weise wie beim Dimethylhexanon aufgearbeitet. Es ergab sich ein Öl, das unter Atmosphärendruck bei 165°, dem Siedepunkt des Orthomethylhexanons, destillierte.

Das von dem gewonnenen Produkte angesetzte Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 191°, dem Schmelzpunkt des Semicarbazons vom Orthomethylhexanon.[1])

Analyse des bei 165° siedenden Öls:

0,1815 g Substanz gaben 0,4990 g CO_2 und 0,1777 g H_2O.

Berechnet auf $C_8H_{14}O$:	Gefunden:
C: 75,00	74,98
H: 10,71	10,95

Darstellung des Dimethyl-1,4-cyklohexanons-3.

Aus β-Methylhexanon wurde nach der Vorschrift von Steindorff[2]) die Oxymethylenverbindung hergestellt und ebenso wie die im Vorhergehenden erwähnten Verbindungen der Reduktion nach Skita unterworfen. Es wurde auch hier wiederum für zwei Doppelbindungen Wasserstoff absorbiert und, nachdem das Reduktionsprodukt nach der oben beschriebenen Methode aufgearbeitet worden war, ergab sich eine Flüssigkeit von charakteristischem, ketonartigem Geruch, die unter gewöhnlichem Druck bei 176° siedete.

Von diesem Produkt wurde nach der Vorschrift von Behnken[3]) das Oxim dargestellt, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 97° zeigte.

Das ebenfalls dargestellte Semicarbazon schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 157°, während Sabatier[4]) für das Semicarbazon vom Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3 den Schmelzpunkt 155° angibt.

[1]) Vgl. Wallach: Terpene und Campher.
[2]) Diss. Göttingen 1903.
[3]) Diss. Göttingen 1910.
[4]) C. 1906 II. S. 1249.

Die von mir gefundenen Werte stimmen überein mit den von Blendermann[1]) für das Dimethyl-1,4-cyklohexanon-3 gefundenen Konstanten.

Analyse des Dimethyl-1,4-cyklohexanons-3:

0,1329 g Substanz ergaben 0,3697 g CO_2 und 0,1328 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O$:	Gefunden:
C: 76,12	76,39
H: 11,19	11,18

Darstellung des Methylmenthons.

Ein erster Versuch, das nach Bishop, Claisen, Sinclair[2]) dargestellte Oxymethylenmenthon mit Palladiumchlorür, in Gegenwart von Schutzcolloid, zu reduzieren, kam nicht zu Ende. Die Reaktion begann sehr schnell, dann aber wurde das Palladium so grob ausgeflockt, daß keine Reduktion mehr stattfand.

Einen besseren Erfolg erzielte ich mit folgender Versuchsanordnung: In den Schüttelapparat brachte ich die frisch destillierte, in Methylalkohol gelöste Substanz, schichtete darunter die nicht mit Schutzcolloid versehene Palladiumchlorürlösung und begann dann sofort kräftig zu schütteln. Während das $PdCl_2$ reduziert wurde, trat schon eine besonders schnelle Wasserstoffabsorption ein, und bevor das Palladium ausgeflockt wurde, waren 1,5 g Substanz zum größten Teil reduziert. Der Rest der berechneten Wasserstoffmenge wurde auch nach dem Ausfallen des Palladiums noch allmählich aufgenommen.

Bei der Reduktion von 10 g Substanz auf einmal wurde so verfahren, daß das verwandte $PdCl_2$ (ca. 1 g) nacheinander zugefügt wurde und zwar dann, wenn die Reduktion sich gar zu sehr verlangsamte.

---

[1]) B. 45, 3704 (1912).
[2]) A. 281, 394 (1894).

Auf diese Weise reduziert, nahmen 10 g Oxymethylenmenthon die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge auf.

Das Reduktionsprodukt wurde durch Filtrieren vom Palladium getrennt und dann wie gewöhnlich weiter verarbeitet.

Es ergab sich in guter Ausbeute das im Vakuum bei 96—97° 13 mm siedende Methylmenthon, das schon von Martin[1]) aus Menthonnatrium und Jodmethyl hergestellt worden war.

Der besondere Vorteil dieser Darstellungsmethode ist der, daß man nicht Gefahr läuft, das tertiäre Wasserstoffatom durch die Methylgruppe zu ersetzen.

Analyse: 0,1507 g Substanz gaben 0,4327 g CO_2 und 0,1610 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O$:	Gefunden:
C: 78,5	78,31
H: 11,9	11,96

Darstellung des Orthomethylpentanons.

Das Oxymethylenpentanon wurde dargestellt nach Steindorff, Diss. Göttingen 1903.

Auch hier bewährte sich die beim Oxymethylenmenthon beschriebene Reduktionsmethode.

1,2 g Oxymethylencyklopentanon wurden in Methylalkohol gelöst und in die mit Wasserstoff gefüllte Ente gebracht. Darunter wurden vorsichtig 18 ccm gesättigte $PdCl_2$ Lösung gebracht, zu deren Reduktion und Sättigung, gemäß besonderem Versuche, 70 ccm Wasserstoff nötig waren. Es trat eine sehr schnelle Wasserstoffabsorption ein, die nach zwei Stunden zum Stillstand kam.

Jetzt wurde vom Palladium abfiltriert, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und dann ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde vorsichtigerweise.

[1]) Semmler, Bd. III, S. 330.

zur Entfernung noch etwa vorhandener Spuren von Oxymethylenverbindung, mit Sodalösung gewaschen und dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Von dem beim Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstande wurde das Semicarbazon hergestellt. Dieses schmolz nach dem Umkristallisieren bei 174—175°, welchen Schmelzpunkt (174—176°) Wallach[1]) für das Semicarbazon des Orthomethypentanons angibt. Auch die Analyse bewies, daß das Semicarbazon vom Orthomethylpentanon vorlag.

Analyse: 0,1225 g Substanz gaben 0,2431 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{13}ON_3$:	Gefunden:
C: 54,20	54,37
H: 8,40	8,45

Reduktion des Oxymethylencamphers.

Den Oxymethylencampher erhielt ich nach den Angaben von Bishop, Claisen, Sinclair[2]).

1,5 g des volkommen reinen Oxymethylencamphers wurden nach Skita, unter Zusatz von Schutzcolloid, zu reduzieren versucht. Es wurde auch etwas Wasserstoff absorbiert, doch nach einigen Minuten war das gesamte Palladium ausgeflockt und die Wasserstoffaufnahme hörte vollkommen auf. Zusatz von frischem $PdCl_2$ brachte die Reduktion nicht erheblich weiter.

Durch Zusatz einer größeren Menge Gummilösung konnte zwar bei einem nächsten Versuche das grobe Ausflocken des Palladiums verhindert werden, doch hatte dies auf den Reduktionsverlauf keinen erheblichen Einfluß.

Ein dritter Reduktionsversuch mit $PdCl_2$, ohne jedes Schutzcolloid, wie beim Menthon, brachte die Reaktion weiter, jedoch nicht zu Ende.

---

[1]) A. **331**, 322 (1904).
[2]) A. **281**, 331 (1894).

In der Annahme, daß vielleicht der mit Wasser gemischte Methylalkohol als Lösungsmittel ungeeignet sei, versuchte ich den Oxymethylencampher nach der von Willstätter[1]) angegebenen Reduktionsmethode in Methylcampher überzuführen.

In das Schüttelgefäß gab ich 0,5 g des nach Loeb und Willstätter bereiteten, in Eisessig aufgeschlemmten, Palladiummohrs und sättigte dieses mit Wasserstoff. Sodann gab ich 0,3 g in Eisessig gelösten Oxymethylencampher hinzu. Nach fünf Stunden waren 70 ccm Wasserstoff absorbiert. Als nach weiteren fünf Stunden keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgt war, wurde die Reduktion unterbrochen, das Palladium abfiltriert und der Eisessig mit Natriumcarbonat neutralisiert. Es war jetzt ein deutlicher Geruch von Methylcampher warnehmbar, auch hinterblieb nach dem Ausäthern und Abdunsten des Äthers ein ganz geringer Rückstand von Methylcampher, der beim Abkühlen kristallin wurde. Eine Reindarstellung war aber nicht möglich, da bei etwas größeren Mengen von Oxymethylencampher auch diese Reduktionsmethode versagte. (Berechnet waren für die Reduktion von 0,5 g Substanz und zweier Doppelbindungen 90 ccm Wasserstoff).

Vollständig ergebnislos verlief auch ein Reduktionsversuch mit dem von Kelber und Schwarz[2]) dargestellten, in Eisessig löslichen, col. Palladium.

Darstellung des Methylisothujons.

Das zuerst von Steindorff[3]) dargestellte Oxymethylenisothujon setzte der Reduktion ziemlich großen Widerstand entgegen.

Nach verschiedenen Versuchen, durch Reduktion nach Willstätter[4]) oder nach W. Meyer[5]) zum Ziele zu ge-

[1]) B. **45**, 1471 (1912).
[2]) B. **45**, 1950 (1912).
[3]) Diss. Göttingen 1903.
[4]) B. **45**, 1471 (1912).
[5]) Skita: Katal. Reduktionen 1912 S. 23.

langen, erwies sich schließlich die Skitasche Impfmethode[1]) als das geeignetste Verfahren, um zum Methylisothujon zu gelangen.

Zwar fand bei den zuerst genannten Methoden im Anfang auch eine sehr lebhafte Wasserstoffaufnahme statt, doch kam diese sehr bald zum Stillstand und ließ sich, selbst unter Aufwand sehr bedeutender Mengen von Palladiumchlorür, nur in unzureichendem Maße weiterführen.

Reduktion nach Skitas Impfmethode: Je 10 g Oxymethylenisothujon wurden in wenig Methylalkohol gelöst und mit 18 ccm gesättigter Palladiumchlorürlösung, die mit 5 ccm 1 proz. Gummilösung und einigen Tropfen col. Palladiums nach Paal versetzt wurden, reduziert. Da zuerst das Palladium sehr schnell ausflockte, wurden nach etwa einer Stunde neue 10 ccm $PdCl_2$ mit 4 ccm Gummilösung zugegeben. Diesmal fand keine Ausflockung mehr statt. Es wurde jetzt acht Tage lang, Tag und Nacht, geschüttelt. Zweimal täglich leitete ich neuen Wasserstoff durch die Schüttelgefäße und fügte nach zwei und vier Tagen je 10 ccm frische Palladiumchlorürlösung hinzu. Die Wasserstoffabsorption ging sehr langsam. Als sie nach acht Tagen vollständig zum Stillstand kam, wurde das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf übergeblasen und mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung befreite ich durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von noch unangegriffenen Oxymethylenisothujon (ca. 7 g). Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vakuum bei 103—105° 11 mm und unter gewöhnlichem Druck bei 229—230° überging (ca. 10 g).

Das erhaltene Produkt entfärbte Kaliumpermanganat sofort und gab mit Eisenchlorid keine Färbung. Ein Semicarbazon war, im Gegensatz zum Isothujon, selbst

---

[1]) B. 45, 3316 (1912).

nach einwöchigem Stehen nicht zu erhalten. Die Analyse zeigte, daß wirklich Methylisothujon vorlag.

Analyse: 0,1420 g Substanz gaben 0,4152 g CO_2 und 0,1382 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O$:	Gefunden:
C: 79,45	79,74
H: 10,92	10,89

Darstellung des Methyldihydrocarvons.

Analog dem Oxymethylenisothujon, suchte ich auch das von Wallach[1]) und v. Baeyer[2]) dargestellte Oxymethylendihydrocarvon zu reduzieren.

In zwei Schüttelgefäße brachte ich je 10 g frisch destilliertes, in Methylalkohol gelöstes Oxymethylendihydrocarvon und versuchte es nach der oben beschriebenen Skitaschen Impfmethode zu reduzieren. Es wurde im Anfang der Wasserstoff sehr schnell absorbiert. Als nach fünftägigem Schütteln die Wasserstoffaufnahme vollständig zum Stillstand kam, wurde mit Wasserdampf destilliert, ausgeäthert und über Chlorcalcium kurze Zeit getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers ging bei 114—117° 13 mm unter starkem Schlieren ein Produkt über, das unter gewöhnlichem Drucke bei 243—246° siedete. Es enthielt noch bedeutende Mengen von Oxymethylenverbindung. Da aber andererseits eine beträchtliche Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, die Destillation aber kein Methyldihydrocarvon ergab, so wurde versucht, mit Benzoylchlorid den vielleicht als Zwischenprodukt gebildeten β-Ketonalkohol zu isolieren.

Darstellung des Benzoats vom β-Ketonalkohol:

7,5 g der bei 243° siedenden Substanz wurden mit der sechsfachen Menge Benzoylchlorid (45 g) und der fünfzigfachen Menge 20 proz. Natronlauge (375 ccm) versetzt,

[1]) B. 28, 33 (1895).
[2]) Chem.-Z. 1894, 2042.

eine viertel Stunde lang kräftig geschüttelt und zwischendurch mit kaltem Wasser gekühlt, um ein Steigen der Temperatur auf über 25° zu verhindern. Nach Verlauf dieser Zeit war der Geruch von Benzoylchlorid vollständig verschwunden und das Öl wurde nach weiterem kurzen Schütteln teilweise fest. Der kristalline Brei wurde sofort abgesaugt, auf Ton von beigemengtem Öl befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es resultierten etwa 2—3 g schöne glänzende Kristalle, die bei 111° schmolzen und sich durch die Analyse als das Benzoat des β-Ketonalkohols erwiesen.

Oxymethylendihydrocarvon gab, auf diese Weise mit Benzoylchlorid behandelt, dickflüssige, nicht kristallisierende Öle.

Analyse; 0,1453 g Substanz ergaben 0,4021 g CO_2 und 0,1021 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_3$:	Gefunden:
C: 75,48	75,47
H: 7,75	7,86

Zum Methyldihydrocarvon führte die Reduktion des Oxymethylendihydrocarvons, als ich die beim Oxymethylenmenthon beschriebene Reduktionsmethode anwandte. 10 g Oxymethylendihydrocarvon nahmen bei allmählichem Zusatz von fünf mal 10 ccm $PdCl_2$ Lösung, ungefähr drei Liter Wasserstoff auf, wovon etwa 500 ccm auf Reduktion und Sättigung des $PdCl_2$ entfallen. Berechnet waren für 10 g und zwei Doppelbindungen 2600 ccm Wasserstoff. Es wurde also die Reduktion nach Aufnahme von drei Litern Wasserstoff unterbrochen, das Reduktionsprodukt vom Palladium abfiltriert, mit Wasser verdünnt, ausgesalzen und ausgeäthert. Um etwa noch vorhandene Spuren von Oxymethylenverbindung zu entfernen, wurde der Ätherauszug mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und nach dem Abdestillieren des Äthers, erhielt ich ein etwas menthonartig riechendes

Öl, das zur Hauptsache bei 226—227° überging. Es gab mit Eisenchlorid keine Färbung und erwies sich gegen Kaliumpermanganat als ungesättigte Verbindung.

Analyse: 0,0994 g Substanz gaben 0,2885 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O$:	Gefunden:
C: 79,45	79,16
H: 10,92	10,99

Es lag also Methyldihydrocarvon vor. Das von diesem erhaltene Semicarbazon schmolz bei 168°.

Analyse: 0,1388 g Substanz gaben 0,3261 g CO_2 und 0,1212 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{21}ON_3$:	Gefunden:
C: 64,52	64,07
H: 9,49	9,77

2.

Darstellung des Methylacetylacetons.

(Siehe Reduktion des Äthoxymethylenacetylacetons).

Versuch, das Oxymethylen-dimethyldihydroresorcin darzustellen.

20 g des von Kahlbaum bezogenen Dimethyldihydroresorcins wurden in der Kälte in Benzol zu lösen versucht. Doch gelang dies selbst in 500 ccm nur teilweise. Um nun nicht in allzu großer Verdünnung arbeiten zu müssen, wurde von vollkommener Lösung des Diketons abgesehen und zu dem Gemisch 25 g Amylformiat (ber. 16,6 g) gegeben. Dazu gab ich nach und nach 3,3 g sehr fein geschnittenes Natrium. Eine merkbare Reaktion trat jedoch nicht ein. Kolben nebst Inhalt wurden deshalb vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, ohne jedoch das Benzol zum Sieden kommen zu lassen. Jetzt trat allmähliche Lösung des Natriums ein und am Boden schied sich ein rötlichbrauner Niederschlag ab. Nach zehnstündigem Erwärmen und Stehenlassen über Nacht war alles Natrium gelöst. Das

entstandene Natriumsalz wurde in Eiswasser gelöst, vom Benzol getrennt, die Lösung nochmal ausgeäthert und dann angesäuert, nachdem zuvor ein Luftstrom, zur Entfernung der letzten Spuren von Äther, durchgeleitet worden war. Es fiel sofort ein kristallines Pulver aus, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 148—150° schmolz, genau wie das Ausgangsmaterial. Es war das Ausgangsmaterial zurückgewonnen worden.

3.
Darstellung des Methylacetessigesters.

Der verwandte Oxymethylenacetessigester wurde nach der Vorschrift von Claisen[1]) dargestellt.

In geringen Mengen (0,3 g) ließ er sich mit col. Palladium nach Paal reduzieren. Es erfolgte zuerst eine sehr schnelle Wasserstoffaufnahme, die sich aber sehr verlangsamte, als nach kurzer Zeit das Palladium ausgeflockt war. Trotzdem das Palladium ausgeflockt war, ging die Reduktion weiter und es wurde für zwei Doppelbindungen Wasserstoff aufgenommen.

Reduzierte ich größere Mengen (10 g) Oxymethylenacetessigester, so verfuhr ich genau wie beim Oxymethylenmenthon. Mit Palladiumchlorür ohne Schutzcolloid ließ sich der Oxymethylenacetessigester schnell und quantitativ zum Methylacetessigester reduzieren. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und gab in quantitativer Ausbeute den schon von Brühl[2]) dargestellten Methylacetessigester. Er siedete im Vakuum bei 73—75° 12 mm und unter Atmosphärendruck bei 180°.

Analyse: 0,1310 g Substanz gaben 0,2788 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_3$:	Gefunden:
C: 58,3	58,04
H: 8,3	8,45

[1]) A. **297**, 20 (1897).
[2]) J. f. pr. Ch. (2) **50**, 129 (1894).

Das von dem Methylacetessigester angesetzte Semicarbazon zeigte den Smp. 183°.

Reduktion des Oxymethylen-Bernsteinsäureesters.

Der Oxymethylen-Bernsteinsäureester wurde nach den Angaben von W. Wislicenus[1]) hergestellt.

5 g in Methylalkohol gelöste, frisch destillierte Substanz wurden in die Ente gebracht und vorsichtig 18 ccm einer gesättigten Palladiumchlorürlösung, ohne Zusatz von Schutzcolloid, darunter geschichtet. Nach dreiviertelstündigem Schütteln waren 150 ccm Wasserstoff absorbiert, von denen 100 ccm auf die Reduktion und Sättigung des $PdCl_2$ entfallen. Als nach Verlauf von acht Stunden kein Wasserstoff mehr aufgenommen worden war, wurde die Reduktion als nutzlos unterbrochen. Berechnet waren für die Reduktion von 1 g Ester und zweier Doppelbindungen 220 ccm Wasserstoff.

Reduktion des Oxymethylenmalonesters.

Den Oxymethylenmalonester bereitete ich nach der Vorschrift von Claisen und Haase[2]).

0,05 g col. Palladium wurden in Wasser gelöst, in die Ente gebracht und mit Wasserstoff gesättigt. Dazu gab ich 0,3 g in Methylalkohol gelösten Oxymethylenmalonester. Nach dreistündigem Schütteln war noch kein Wasserstoff absorbiert. Es wurde daher mit Allylharnstoff das Palladium auf seine Wirksamkeit untersucht. Der Allylharnstoff wurde binnen einer Minute vollkommen reduziert. Ein Zeichen, daß das Palladium nicht etwa vergiftet war. Im Gegensatz zu allen anderen Oxymethylenverbindungen war die Palladiumlösung nicht ausgeflockt, sondern noch vollkommen colloidal.

---

[1]) A. **363**, 347 (1908).
[2]) A. **277**, 75 (1894).

Auch mit Palladiummohr ließ sich der Oxymethylenmalonester nicht reduzieren.

4.

Reduktion des Methyläthers vom Oxymethylencampher.

0,3 g des nach Bishop, Claisen, Sinclair[1]) dargestellten Methoxymethylencamphers wurden in Methylalkohol gelöst und mit 0,05 g col. Palladium nach Paal zu reduzieren versucht. Nach Verlauf von sechs Stunden war noch kein Wasserstoff absorbiert. Das Palladium war noch durchaus reaktionsfähig, wie die sehr schnelle Reduktion von zugegebenen Allylharnstoff bewies.

Reduktion des Äthoxymethylenmalonesters.

Der Äthoxymethylenmalonester wurde nach der Vorschrift von Claisen und Haase[2]) dargestellt.

Ein Versuch, den Äther (0,4 g) nach Paal zu reduzieren, verlief vollkommen ergebnislos. Nach dreistündigem Schütteln war noch keine Wasserstoffaufnahme zu verzeichnen. Die Palladiumlösung war noch vollkommen colloidal und reduzierte zugesetzten Allylharnstoff binnen weniger Minuten.

Darstellung des Methylacetessigesters aus Äthoxymethylenacetessigester.

Der Äthoxymethylenacetessigester wurde nach den Angaben Claisens[3]) dargestellt.

2 g der frisch destillierten Substanz wurden in Methylalkohol gelöst und mit 0,05 g col. Palladium nach Paal reduziert. Das Palladium war in möglichst wenig Wasser gelöst, um eine eventuell mögliche Verseifung des Äthers zu verhindern. Es trat eine sehr schnelle Wasserstoffaufnahme

[1]) A. **281**, 366 (1894).
[2]) A. **277**, 75 (1894).
[3]) A. **297**, 16 (1897).

ein und anstatt der für eine Doppelbindung berechneten 236 ccm Wasserstoff wurden 415 ccm absorbiert. Das Palladium war nach einiger Zeit ausgeflockt.

Nachdem weitere 8 g mit 0,1 g col. Palladium unter denselben Erscheinungen reduziert worden waren, wurden die beiden Reduktionsprodukte zusammen weiter verarbeitet. Ich filtrierte vom Palladium ab, ätherte aus und trocknete den Äther über geschm. Natriumsulfat. Der beim Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand siedete, wie das aus Oxymethylenacetessigester erhaltene Produkt, im Vakuum bei 73—75° 12 mm und unter gewöhnlichem Druck bei 180°.

Analyse: 0,1622 g Substanz gaben 0,3436 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_3$:	Gefunden:
C: 58,3	57,78
H: 8,3	8,14

Zur Kontrolle wurde auch von diesem Produkt das Semicarbazon angesetzt. Es schmolz ebenfalls bei 183° unter starker Zersetzung. Eine Mischprobe der beiden Semicarbazone zeigte gleichfalls den Smp. 183°. Es lag also in beiden Fällen Methylacetessigester vor.

Darstellung des Methylacetylacetons.

Das Äthoxymethylenacetylaceton erhielt ich nach der Vorschrift von Claisen[1]).

In Anbetracht der sehr leichten Verseifbarkeit des Äthoxymethylenacetylacetons durch kaltes Wasser, wurde garnicht erst die freie Oxymethylenverbindung bereitet, sondern direkt der Äther zur Reduktion verwandt.

2 g der unmittelbar zuvor destillierten Substanz wurden in Methylalkohol gelöst und nach der oben beschriebenen Skitaschen Impfmethode reduziert. Die Wasserstoffaufnahme verlief sehr flott. Nach zwei Stunden waren 750 ccm

[1]) A. **297**, 57 (1897).

absorbiert, wovon 100 ccm auf Reduktion und Sättigung des $PdCl_2$ entfallen. Aus der absorbierten Wasserstoffmenge geht hervor, daß in der Tat eine Verseifung der Äthergruppe stattgefunden hatte und zwei Doppelbindungen reduziert worden waren.

Nachdem noch zweimal je 10 g Äthoxymethylenacetylaceton reduziert worden waren, wurden die gesamten Reduktionsprodukte wie gewöhnlich aufgearbeitet. Doch müssen hier alle Operationen mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden, da sonst, infolge der außerordentlichen Löslichkeit des Methylacetylacetons in Wasser, große Substanzverluste eintreten können.

Das erhaltene Reduktionsprodukt siedete sehr einheitlich bei 169—170°, welchen Siedepunkt auch Dunstan und Dymond[1]) für das von ihnen dargestellte Methylacetylaceton angeben.

Analyse: 0,1614 g Substanz gaben 0,3741 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:	Gefunden:
C: 63,12	63,22
H: 8,84	8,70

Reduktion des Acetats vom Oxymethylencampher.

1 g des Acetats, das ich nach den Angaben Claisens[2]) erhielt, wurde nach Paal zu reduzieren versucht. Es nahm etwas mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge auf. Dann blieb die Reduktion stehen, das Palladium flockte allmählich aus und das Reduktionsprodukt reagierte stark sauer. Es hatte Verseifung zum Oxymethylencampher stattgefunden.

Um eine solche Verseifung zu vermeiden, versuchte ich das Acetat nach Kelber und Schwarz[3]) in Eisessig-Lösung zu reduzieren.

[1]) Soc. **59**, 428 (1891), Soc. **61**, 848 (1892).
[2]) A. **281**, 331 (1894).
[3]) B. **45**, 1950 (1912).

0,1 g col. Palladium nach Kelber und Schwarz wurde in Eisessig gelöst und in der Ente mit Wasserstoff gesättigt. Sodann fügte ich 0,5 g in Eisessig gelöstes Acetat hinzu. Trotz vierstündigen Schüttelns wurde kein Wasserstoff absorbiert. Nach Verlauf dieser Zeit zugefügter Allylharnstoff bewirkte zwar Ausfällung des Palladiums, wurde aber dennoch allmählich reduziert.

Ein ganz analoges Resultat lieferte ein Reduktionsversuch in absolutem Methylalkohol. 0,1 g col. Palladium wurde in Wasser gelöst, vorsichtig mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure ausgeflockt, abfiltriert, mit Wasser und schließlich mit Methylalkohol sorgfältig gewaschen. Der Niederschlag wurde dann in Methylalkohol aufgeschwemmt und in der Ente mit Wasserstoff gesättigt. Dann gab ich 0,5 g des ganz frisch umkristallisierten, in Methylalkohol gelösten Acetats hinzu. Als nach dreistündigem Schütteln noch kein Wasserstoff aufgenommen worden war, wurde Allylharnstoff zugesetzt, um das Palladium auf sein Reduktionsvermögen zu prüfen. Der Allylharnstoff wurde sofort und quantitativ reduziert.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß nur dann Wasserstoffaufnahme stattfindet, wenn das Acetat vom Oxymethylencampher zur freien Oxymethylenverbindung verseift wird.

Reduktion des Acetats vom Oxymethylenmenthon.

Das nach Claisen[1]) dargestellte Acetat wurde genau wie das Acetat vom Oxymethylencampher nach Paal reduziert. Auch hier wurde mehr als die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Wurde zu dem Reduktionsgemisch reichlich Wasser zugesetzt, so wurde die anderthalbfache Menge des für die Lösung einer Doppelbindung nötigen Wasserstoffs aufgenommen.

[1]) A. 281, 331 (1894).

Um größere Mengen des Endproduktes zu erhalten, und um zu sehen, wie weit dann 1—2 ccm Wasser verseifend wirkten, wurden 14 g Acetat reduziert bis keine Wasserstoffaufnahme mehr stattfand. Vom Palladium wurde abfiltriert und die methylalkoholische Lösung durch zweitägiges Stehen über geschm. Natriumsulfat getrocknet. Der Methylalkohol wurde abgedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 14 mm ging bis 50° ein Produkt über, daß sich als Essigsäure erwies; bei 95—100° ein nach Pfeffermünz riechendes Öl, das offenbar Methylmenthon war; bei 110—115° ein Produkt von den Eigenschaften des Oxymethylenmenthons und bei 135—160° der Rest, der offenbar aus dem Ausgangsmaterial bestand. Analysenreine Produkte waren infolge der dicht aneinanderliegenden Siedepunkte und infolge der geringen, zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht zu erhalten.

Reduktion des Eisen- und Kupfersalzes vom Oxymethylencampher.

Die nach Bishop, Claisen, Sinclair[1]) dargestellten Salze wurden in methylalkoholischer Lösung nach Paal zu reduzieren versucht. Während das Kupfersalz überhaupt keinen Wasserstoff aufnahm, absorbierte das Eisensalz im Anfang 10 ccm und die vorher tiefrote Lösung war gelbbraun geworden. Als nach mehrstündigem Schütteln keins der Salze noch Wasserstoff aufgenommen hatte, wurde mit Allylharnstoff auf die Reduktionsfähigkeit des Palladiums geprüft. Beim Eisensalz trat sofortige Reduktion des Allylharnstoffs ein, während durch das Kupfersalz das Palladium offenbar vergiftet worden war.

Die gelbbraune Färbung der Eisensalzlösung schlug wieder in tiefrot um, sobald das Reduktionsgemisch mit der Luft in Berührung kam.

[1]) A. **281**, 340 u. 341 (1894).

Reduktion der Amide, Imide, Anhydride.

Weder das Amid vom Oxymethylencampher[1]) noch das vom Oxymethylenmalonester[2]) ließ sich nach Paal reduzieren.

0,5 g der vollkommen reinen Amide wurden in Methylalkohol gelöst und mit 0,05 g col. Palladium nach Paal zu reduzieren versucht. Als nach Verlauf von fünf Stunden noch kein Wasserstoff aufgenommen worden war, wurde Allylharnstoff zugesetzt. Bei beiden Amiden wurde der Allylharnstoff binnen einer Minute vollkommen reduziert. Das Palladium war also noch intakt.

Ganz analoge Versuche wurden mit dem Imid und Anhydrid vom Oxymethylencampher[3]) angestellt. Der Erfolg war ebenfalls vollkommen negativ, obwohl das Palladium durchaus reaktionsfähig blieb.

Darstellung des Methylcamphers.

Das Chlorid des Oxymethylencamphers wurde nach Claisen[4]) dargestellt.

1,5 g Chlorid vom Oxymethylencampher wurden in Methylalkohol gelöst und nach Paal mit 0,05 g col. Palladium reduziert. Es trat eine sehr schnelle Wasserstoffabsorption ein, die erst vollkommen zum Stillstand kam, nachdem die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge absorbiert worden war. Das Palladium war nach einiger Zeit ausgeflockt worden. Der Enteninhalt reagierte stark sauer. Eine Probe der der Ente entnommenen Flüssigkeit wurde mit viel Wasser versetzt und sofort durch ein feuchtes Filter gegeben. Dabei blieb das Öl auf dem Filter zurück, und das Filtrat gab mit Silbernitrat eine starke Fällung von Chlorsilber.

---

[1]) Bishop, Claisen, Sinclair, A. **281**, 355 (1894).
[2]) Claisen und Haase, A. **277**, 75 (1894).
[3]) Bishop, Claisen, Sinclair, A. **281**, 356 u. 364.
[4]) A. **281**, 361 (1894).

Nachdem etwa 15 g des Chlorids auf dieselbe Weise reduziert worden waren, wurden die beiden Reduktionsprodukte gemeinsam aufgearbeitet. Fast das gesamte Reduktionsprodukt ging bei 214—215° über. Nach nochmaliger Destillation erstarrte es sofort bei Zimmertemperatur, schmolz aber schon beim längeren Halten in der Hand. Es roch stark nach Campher und war vollkommen chlorfrei. Die Analyse zeigte, daß Methylcampher vorlag.

Analyse: 0,1844 g Substanz gaben 0,5371 g CO_2 und 0,1797 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O$:	Gefunden:
C: 79,45	79,44
H: 10,92	10,90

Um zu sehen, ob bei der Reduktion des Chlorids vom Oxymethylencampher das gesättigte β-Chlorketon als Zwischenprodukt zu fassen sei, wurden 5 g Chlorid mit 0,1 g col. Palladium reduziert und die Reduktion unterbrochen, sobald die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge absorbiert worden war. Nachdem das Reduktionsprodukt wie gewöhnlich aufgearbeitet war, wurde unter Atmosphären-Druck fraktioniert. Der größte Teil ging zwischen 210—240° über, und davon die Hauptmenge bei nochmaliger Destillation bei 220—230° (ca. 3 g). Das erhaltene Produkt war chlorfrei und entfärbte ziemlich schnell Kaliumpermanganat.

Darstellung von Methylbernsteinsäurediäthylester.

Das Chlorid vom Oxymethylenbernsteinsäureester wurde nach der Vorschrift von Wislicenus[1]) dargestellt. Doch reinigte ich es nicht durch Wasserdampfdestillation, wie Wislicenus angibt, sondern durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung. Das so erhaltene Produkt war rein und die Substanzverluste bedeutend geringer als bei der Wasserdampfdestillation.

[1]) A. **363**, 361 (1908).

Am besten ließ sich das Chlorid vom Oxymethylenbernsteinsäureester nach der schon früher beschriebenen Skitaschen Impfmethode reduzieren. 2 g Chlorid, mit 12 ccm $PdCl_2$ Lösung reduziert, nahmen innerhalb einer halben Stunde die für zwei Doppelbindungen nötige Wasserstoffmenge auf. Die Palladiumlösung war colloidal geblieben. Nachdem noch etwa 5 g in derselben Weise reduziert worden waren, wurden die Reduktionsprodukte nach der gewöhnlichen Methode aufgearbeitet. Der beim Abdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand destillierte bei 80—85° 12 mm und unter gewöhnlichem Druck zur Hauptsache bei 205—206°. Es war chlorfrei.

Diäthylester der Methylbernsteinsäure[1]). Sdp. 217,5—218,5°.
Dimethylester der Methylbernsteinsäure[2]). Sdp. 197°.

Analyse der bei 205—206° siedenden Substanz:

I. 0,1604 g Substanz gaben 0,3217 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.

II. 0,1618 g Substanz gaben 0,3239 g CO_2 und 0,1141 g H_2O.

Gefunden: I. C: 54,70 H: 8,08
II. C: 54,60 H: 7,89

Berechnet für Diäthylester der Methylbernsteinsäure:
C: 57,4 H: 8,50.

Berechnet für Dimethylester der Methylbernsteinsäure:
C: 52,47 H: 7,56.

Beim Vergleich der gefundenen Werte mit denjenigen, die für den Dimethyl- und Diäthylester der Methylbernsteinsäure berechnet worden waren, vermutete ich, daß vielleicht ein Gemisch der Diäthyl- und Dimethylester der gesuchten Methylbernsteinsäure vorlag. Mit dieser Vermutung stand ja auch der Siedepunkt des erhaltenen Reduktionsproduktes in gutem Einklang.

---

[1]) Perkin Soc. **45**, 516 (1884).
[2]) Brühl, B. **26**, 338 (1893).

Zum Beweis verseifte ich das erhaltene Reduktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhielt ich schöne weiße Kristalle, die bei 111° schmolzen. (Schmelzpunkt der Methylbernsteinsäure nach Rammelsburg[1]) 112°).

Analyse: 0,1476 g Substanz gaben 0,2450 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_8O_2$:	Gefunden:
C: 45,43	45,27
H: 6,10	6,25

Es lag also Methylbernsteinsäure vor und somit bei dem obigen Reduktionsprodukt ein Gemisch von Methyl- und Äthylester der gesuchten Methylbernsteinsäure.

Da Methylalkohol bei der Reduktion als Lösungsmittel gedient hatte, war offenbar eine partielle Umwandlung des Diäthylesters zum Dimethylester eingetreten.

Kondensation des Chlorids vom Oxymethylencampher mit Natriummalonester.

8,1 g Malonester wurden in 150 ccm trocknem Äther gelöst und mit 1,16 g Natriumdraht versetzt. Als nach häufigem Umschütteln und Durchpressen alles Natrium gelöst war, wurden 10 g Chlorid, gelöst in der doppelten Menge trocknen Äthers, allmählich unter Eiskühlung und gutem Umschütteln zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich gelb, der Natriummalonester verschwand, und am Boden schied sich ein feinkristalliner Niederschlag aus, der zum Teil aus Natriumchlorid bestand. Es wurde dann in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde im Vacuum fraktioniert. Nach kurzem Vorlauf, bestehend aus Malonester und Chlorid vom Oxymethylencampher, stieg das Thermometer schnell

[1]) Poggendorfs Annalen **108**, 519.

auf 175° 16 mm und die Substanz begann sich zu zersetzen. Es wurde nun die Destillation unterbrochen und der Rückstand durch Kältemischung zu erstarren versucht. Als dies nicht gelang, wurde die Destillation im Vakuum fortgesetzt, wobei schließlich unter starker Zersetzung bei etwa 235° 16 mm ein Produkt überging, das sofort im Rohr erstarrte. Dieser Körper war in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich. Aus diesem kristallisierte der Körper in seideglänzenden, ganz wenig gelblichen Nädelchen und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 89—90°. Kaliumpermanganat wurde von ihm nicht entfärbt.

Analyse: Angew. Subst.	I. 0,1513 g	II. 0,1314 g	
Gefundenes CO_2	I. 0,3910	II. 0,3393	
H_2O	0,1030	0,0886	
Berechnet für $C_{18}H_{26}O_5$:		Gefunden:	
C: 67,04		I. 70,48	II. 70,42
H: 8,13		7,69	7,54

Aus den Analysen ergibt sich für den neuen Körper die Bruttoformel $C_{18}H_{17}O_3$.

Kondensation des Chlorids vom Oxymethylencampher mit Natriummethylmalonester.

8,9 g Methylmalonester wurden in 150 ccm trocknem Äther gelöst und 1,17 g sehr fein geschnittenes Natrium zugegeben. Als am folgenden Tage das Natrium bis auf einen sehr kleinen Rest gelöst war, wurde die ätherische Lösung von dem Natriumrest abgegossen. Zu der Lösung des Natriummethylmalonesters ließ ich 10 g Chlorid, gelöst in der doppelten Menge trocknen Äthers, bei Zimmertemperatur allmählich zufließen. Es trat sofort Gelbfärbung ein und nach Verlauf von einer Stunde trübte sich die Lösung und es entstand ein Niederschlag, den ich zuerst für Natriumchlorid hielt. Da aber nach zweitägigem Stehen

bei Zimmertemperatur die Flüssigkeit immer noch alkalisch reagierte, wurde 12 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aber auch nach dieser Zeit reagierte die Flüssigkeit noch stark alkalisch.

Es wurde jetzt vom gebildeten Niederschlag abfiltriert, dieser mit Äther gut ausgewaschen und dann im Vakuumexsiccator getrocknet. Beim Wägen des getrockneten Niederschlages ergab sich, daß er fast das Doppelte von dem wog, was sich bei quantitativ glatter Umsetzung an Natriumchlorid bilden konnte. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Das ausfallende Öl wurde ausgeäthert und über geschm. Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 2—3 g Öl, die im Vakuum fraktioniert sich z. T. als Methylmalonester und zum größeren Teil als ein dickflüssiges nicht unzersetzt siedendes Öl erwiesen. Da das Öl nicht zum Erstarren zu bringen war, konnte es nicht gereinigt und analysiert werden.

Der oben abfiltrierte Äther wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vacuum auf 130° 11 mm erhitzt. Hierbei gingen geringe Mengen Methylmalonester und ziemlich viel nicht umgesetztes Chlorid über. Das zurückbleibende dickflüssige Öl erstarrte nach zweitägigem Stehen im Eisschrank zu prächtigen kristallinen Säulen, die auf Ton von etwas anhaftendem Öl befreit wurden und dann den Smp. 38—40° zeigten. Dieses Produkt war in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und konnte nur durch Ausfrieren aus Petroläther gereinigt werden. Es zeigte dann den Smp. 41—42°. Der erhaltene Körper entfärbte kein Kaliumpermanganat. Die Ausbeute betrug 8,5 g aus 10 g Chlorid, während theoretisch 16 g des erwarteten Körpers entstehen mußten.

Analyse: Angew. Subst.	I.	0,1724 g	II.	0,1754 g
Gefunden CO_2:	I.	0,4274	II.	0,4346
H_2O:		0,1262		0,1291

Berechnet für $C_{19}H_{28}O_5$:	Gefunden:	
C: 67,81	I. 67,61	II. 67,57
H: 8,39	8,2	8,24

Molekulargewicht: 0,2089 g in 20,15 g Benzol ergaben Depression 0,172

0,4242 g in 20,15 g Benzol ergaben Depression 0,344

Berechnet $C_{19}H_{28}O_5$: 336 Gefunden: 307, 312

Ein Versuch, den erhaltenen Ester nach Paal zu reduzieren, verlief vollkommen erfolglos.

Verseifung des erhaltenen Esters.

0,96 g Natrium wurden in reichlich Alkohol gelöst und zu 7 g des zu verseifenden Esters gegeben, der in Alkohol gelöst war. Das Ganze verdünnte ich mit der etwa zehnfachen Wassermenge. Als nach vierstündigem Kochen unter Rückfluß sich beim Abkühlen und auf Zusatz von Wasser kein Öl mehr abschied, säuerte ich mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure (21 g) an und ätherte aus. Der Äther wurde im Vakuum abgedunstet und das zurückbleibende Öl über Nacht im Exsiccator stehen gelassen. Da das Öl nicht kristallin wurde und ich durch Destillation eventuell die entstandene Säure zerstören konnte, so suchte ich die Säure durch ihr Silbersalz zu charakterisieren.

Darstellung des Silbersalzes.

Das bei der Verseifung erhaltene Öl (4,5 g) löste ich in soviel verdünntem Ammoniak, unter Zusatz von wenig Alkohol, daß eine ganz schwach ammoniakalische Lösung entstand. Diese wurde noch mit Wasser verdünnt und das ausfallende Öl soeben wieder mit Alkohol zur Lösung gebracht. Dazu gab ich unter stetem Rühren die berechnete, in Wasser gelöste Menge Silbernitrat (5,46 g). Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther nachgewaschen und sodann im Exsiccator getrocknet.

Das vollkommen weiße Silbersalz ist in warmen Alkohol ziemlich leicht löslich, kristallisiert aber stark dunkelgefärbt wieder aus. Bei 150° beginnt das Silbersalz sich braun zu färben und zwischen 170 und 180° schmilzt es unter vollkommener Zersetzung. Zur Analyse wurde das nicht umkristallisierte Produkt verwandt.

Silberbestimmung: 0,1556 g Substanz gaben 0,0486 g Silber.

Berechnet für das Silbersalz der Monocarbonsäure:
Ag: 31,45 Gefunden: Ag: 31,23.

Analyse: Angew. Subst.	I. 0,1749 g	II. 0,1500 g
Gefunden: CO_2	I. 0,3180	II. 0,2718
H_2O	0,0871	0,0732

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_2$ Ag:	Gefunden:	
C: 48,98	I. 49,6	II. 49,42
H: 5,58	5,57	5,46
Ag: 31,45	31,23	

Überführung des Silbersalzes der Monocarbonsäure in den entsprechenden Methylester.

Das Silbersalz (3 g) wurde in der Kälte mit der etwa zehnfachen Menge des berechneten Jodmethyls (ber. 1,24 g) versetzt. Das Silbersalz löste sich sofort und Jodsilber schied sich allmählich aus. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt, vom Jodsilber abfiltriert und das Jodmethyl nebst Äther im Vakuum entfernt. Da der Rückstand nicht kristallin wurde, nahm ich ihn mit etwas Äther auf und destillierte ihn im Vakuum. Das Öl ging unter geringer Zersetzung bei 163—165° 11 mm über. Es war ein farbloses, nur schwach riechendes, dickflüssiges Öl. Es entfärbte kein Kaliumpermanganat und wurde trotz tagelangen Stehens im Eisschrank nicht kristallin. Die Analyse der nicht vollkommen reinen Substanz zeigte, daß offenbar der erwartete Methylester der Monocarbonsäure vorlag.

Analyse: Angew. Subst.	I. 0,1490 g	II. 0,1775 g	
Gefunden: CO_2	I. 0,3964	II. 0,4695	
H_2O	0,1146	0,1380	
Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2$:		Gefunden:	
C: 71,2		I. 72,55	II. 72,14
H: 8,5		8,61	8,70

Durch diese Umwandlungsprodukte aus dem ursprünglichen Kondensationsprodukt ist wohl bewiesen, daß die Estergruppen in dem Kondensationsprodukte noch unversehrt vorhanden waren.

Kondensation des Chlorids vom Oxymethylencampher mit Natriummethylacetessigester.

10,4 g Methylacetessigsauresmethyl wurden in 150 ccm trocknem, alkoholfreiem Äther gelöst und 1,84 g sehr fein geschnittenes Natrium zugegeben. Nachdem das Natrium vollkommen in Lösung gebracht worden war, wurden 15 g Chlorid, gelöst in der gleichen Menge trocknen Äthers, unter stetem Umschütteln zugegeben. Es schien schon bei Zimmertemperatur eine Umsetzung vor sich zu gehen. Da jedoch nach mehreren Stunden die Lösung noch stark alkalisch reagierte, wurde am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dies setzte ich zwanzig Stunden lang fort, aber trotzdem reagierte nach Verlauf dieser Zeit die Flüssigkeit noch stark alkalisch. Die Ätherlösung wurde jetzt vom Natriumchlorid, dem noch Natriumsalze verschiedener, wegen ihrer geringen Menge nicht identifizierbarer organischer Verbindungen, beigemengt waren, abfiltriert. Der Äther wurde sodann abdestilliert und die letzten Spuren im Vakuum entfernt. Sobald der letzte Äther fort war, schied sich ein schöner kristalliner Körper aus. Trotzdem wurde noch im Vakuum bis 130° 11 mm erhitzt und dadurch unverbrauchtes Chlorid nebst etwas Methylacetessigester entfernt. Der Rückstand färbte sich dunkelbraun und erstarrte beim Abkühlen sofort. Die Kristalle waren in Chloroform sehr leicht, in Alkohol

schwer, in Petroläther und Ligroin sehr schwer löslich. Die ganze Kristallmasse wurde daher aus Petroläther umkristallisiert.

Dabei zeigte sich, daß ein Teil der Kristalle ganz besonders schwer löslich war.

Es kristallisierte ein Körper aus, der sehr unscharf bei 120° schmolz. Durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther konnte er in zwei Körper zerlegt werden, von denen der eine bei 133° (glänzende, ziemlich dicke, harte Kristalle), der andere bei 125° (sehr feine, weiche Kristalle) schmolz. Das Gemisch dieser beiden Körper schmolz bei 128—130°, fing aber schon an zu schmelzen bei 120°.

Aus den allerersten Mutterlaugen wurde noch ein dritter Körper isoliert, der nach zweimaligem Umkristallisieren scharf bei 100° schmolz.

Alle drei Körper waren in ungefähr gleicher Menge vorhanden.

Die Gesamtausbeute war sehr gering.

Analyse des Körpers vom Smp. 100°:

0,1508 g Substanz gaben 0,3860 g CO_2 und 0,1086 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_4$:	Gefunden:
C: 69,90	69,81
H: 8,20	8,06

Analyse des Körpers vom Smp. 125°:

0,1423 g Substanz gaben 0,3643 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_4$:	Gefunden:
C: 69,90	69,82
H: 8,20	8,13

Analyse des Körpers vom Smp. 133°:

0,1696 g Substanz gaben 0,4338 g CO_2 und 0,1216 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_4$:	Gefunden:
C: 69,90	69,76
H: 8,20	8,00

Die Analysen von allen drei Körpern stimmen also auf das gesuchte Kondensationsprodukt. Doch alle drei

reagierten gegen Kaliumpermanganat wie vollkommen gesättigte Körper.

5.

Reduktion des Aldols.

2 g Aldol, das unmittelbar zuvor im Vakuum destilliert worden war, wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0,05 g col. Palladium nach Paal zu reduzieren versucht. Nach dreistündigem Schütteln war noch kein Wasserstoff absorbiert. Das Palladium war noch vollkommen colloidal und reaktionsfähig.

Ein ganz entsprechender Versuch mit Palladiumchlorür und Schutzcolloid nach Skita verlief ebenfalls erfolglos.

Reduktion von β-Jodpropionsäureester.

Der zur Reduktion verwandte β-Jodpropionsäureester wurde durch Schütteln mit metallischem Quecksilber von geringen Jodbeimengungen befreit und dann durch Vakuumdestillation vollkommen gereinigt.

3 g des auf diese Weise vorbereiteten Esters wurden in Methylalkohol gelöst und zu der wäßrigen, mit 5 ccm 1 proz. Gummilösung versetzten Auflösung von 0,1 g Palladiumchlorür gebracht. Die Palladiumchlorürlösung war zuvor mit Wasserstoff gesättigt worden. Trotz des Schutzcolloids wurde das Palladium sehr schnell ausgeflockt, und nachdem etwa 50 ccm Wasserstoff aufgenommen waren, stand die Reduktion still. Bei Zusatz von neuen 0,1 g Palladiumchlorür wurde beim Einfüllen desselben eine ziemlich starke Jodausscheidung beobachtet. Es wurden jetzt außer der für das Palladiumchlorür notwendigen 20 ccm Wasserstoff noch 80 ccm absorbiert und zwar im Laufe von vier Stunden. Dann blieb die Reduktion wiederum stehen. Ein neuer Zusatz von 0,1 g Palladiumchlorür veranlaßte zwar von neuem eine Jodausscheidung, doch eine merkliche Wasserstoffabsorption trat nicht mehr ein. Ein Beendigen der Reduktion war unter diesen Umständen nicht möglich.

Reduktion von Acetylverbindungen.

Acetylaceton.

1 g Acetylaceton (Kahlbaum), in Wasser und wenig Methylalkohol gelöst, wurde zu einer mit Wasserstoff gesättigten Auflösung von 0,05 g col. Palladium gebracht und einen Tag lang geschüttelt. Eine Wasserstoffabsorption war nach Verlauf dieser Zeit nicht festzustellen. Das Palladium war noch vollkommen intakt.

Acetylcampher und Methyl-1-acetyl-4-cyklohexanon-3.

Ganz analog dem Acetylaceton verhielten sich bei der Reduktion nach Paal der nach R. Schmidt[1]) dargestellte Acetylcampher und das nach Tiedtke[2]) bereitete Methyl-1-acetyl-4-cyclohexanon-3. Letzteres nahm zwar im ersten Augenblick einige Kubikzentimeter Wasserstoff auf, doch wurde diese Aufnahme offenbar durch Mischungskontraktionen veranlaßt. Trotzdem das Palladium intakt blieb, war innerhalb der nächsten 5—6 Stunden keine Wasserstoffabsorption mehr festzustellen.

Dibenzoylacetylmethan.

Das nach der Vorschrift von Claisen[3]) in der Enolform erhaltene Dibenzoylacetylmethan, wurde sofort nach seiner Gewinnung zur Reduktion verwandt. In der Annahme, daß sich dieser Körper gegen Palladium wie die übrigen Oxymethylenverbindungen verhalten würde, wandte ich zur Reduktion sofort die Skitasche Impfmethode an. Zur Reduktion verwandte ich 2 g Substanz und 10 ccm gesättigte Palladiumchlorürlösung. Es wurde nur soviel Wasserstoff aufgenommen, wie zur Reduktion und Sättigung des Palladiumchlorürs nötig war. Nach zweistündigem Schütteln wurde zur Probe, ob auch das Palladium nicht vergiftet

[1]) Diss. Göttingen 1911.
[2]) Diss. Göttingen 1908.
[3]) A. **291**, 56 (1896).

sei, eine geringe Menge Allylharnstoff in die Ente gebracht. Es trat sofort lebhafte Wasserstoffaufnahme ein. Das Palladium war also noch intakt.

Vermutend, daß vielleicht ganz geringe Mengen von Verunreinigungen die Reduktion verhindern könnten, kristallisierte ich das Dibenzoylacetylmethan nach den Vorschriften von Claisen aus siedendem Ligroin um. Das so vollkommen rein erhaltene Produkt unterwarf ich nochmals der Reduktion. Diesmal jedoch nach der Methode von Paal. Trotz vierstündigen Schüttelns war keine Wasserstoffaufnahme zu bemerken. Die Palladiumlösung war noch vollkommen colloidal und reduzierte zugesetzten Allylharnstoff binnen einer Minute.

Zusammenfassung.

I. 1. Freie Oxymethylengruppen sowohl aliphatischer wie hydroaromatischer Verbindungen, die unter dem Einflusse

a) einer Ketogruppe,

b) zweier Ketogruppen,

c) einer Keto- und einer Carboxäthylgruppe

stehen, werden durch Reduktion nach Skita und Paal zu den entsprechenden Methylverbindungen umgewandelt. Der besondere Vorteil dieser Methylierungsmethode ist der, daß nur zum Carboxyl orthoständige CH_2-Gruppen methyliert werden.

2. Die Reduktion erfolgt um so leichter und glatter, je weniger die der Keto- und Oxymethylengruppe benachbarten Kohlenstoffatome mit Alkylen beladen sind. Hierauf ist auch wohl die Tatsache zurückzuführen, daß Oxymethylencampher bei Atmosphärendruck sich nur in ganz geringer Menge zum Methylcampher reduzieren läßt.

3. Oxymethylenverbindungen ungesättigter, cyklischer Ketone werden nur zu den Methylverbindungen reduziert. Die doppelte Bindung im Kern bleibt bei den von mir angewandten Bedingungen unangegriffen.

4. Die Reduktion der Oxymethylenverbindungen geht über den β-Ketonalkohol als Zwischenprodukt. Jedoch verlaufen die Reduktionsphasen nicht streng hintereinander, sondern nebeneinander.

5. Die unter dem Einflusse zweier Carboxäthyle stehenden Oxymethylengruppen lassen sich nicht reduzieren.

II. 1. Führt man in freie Oxymethylenverbindungen an Stelle der OH-Gruppe ein weniger negatives Radikal

(z. B. $-OCH_3$, $-OOCH_3$, $-NH_2$, -HN-, -O-) ein, so wird unter gewöhnlichem Drucke die Substanz nicht mehr reduziert.

2. Führt man in nicht, oder nur ganz unvollkommen reduzierbare Oxymethylenverbindungen an Stelle der OH-Gruppe das negativere Cl ein, so erhält man leicht reduzierbare Körper. Die Reduktion liefert auch hier, anstatt der erwarteten Chlorverbindungen, chlorfreie Methylketone, resp. Methylcarbonester.

III. Acetylaceton, Dibenzoylacetylmethan, Acetylcampher und Acetylhexanon, die teilweise oder ganz als Enolform vorliegen und dann den Oxymethylenverbindungen vergleichbar sind, lassen sich unter gewöhnlichem Drucke nicht reduzieren. Ebenso verhalten sich Aldol und β-Jodpropionsäureester.

IV. Das Chlorid vom Oxymethylencampher liefert mit Na-Methylmalonester und Na-Methylacetessigester Kondensationsprodukte, die in ihrer prozentualen Zusammensetzung den erwarteten Körpern entsprechen. Es sind darin die Estergruppen unversehrt, die Doppelbindung jedoch ist nicht mehr vorhanden.

Lebenslauf.

Als Sohn des Apothekers Rudolf Schaeffer wurde ich am 12. Juni 1889 zu Halle in Westfalen geboren. Ich besuchte bis zum Einjährigen-Examen die Realschule zu Bielefeld, trat dann in das dortige Realgymnasium ein und erhielt daselbst Ostern 1909 das Zeugnis der Reife. Darauf bezog ich die Universität Heidelberg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im S.-S. 1910 ließ ich mich an der Universität Göttingen immatrikulieren und beendete hier meine Studien. Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In **Heidelberg:** Curtius, Klebs, Knoevenagel, Krafft, Lenard.

In **Göttingen:** Borsche, Coehn, Fischer, Fleischmann, Koch, Kötz, Mannich, Mügge, Peter, Riecke, Sielisch, Tammann, Wallach, Zsigmondy.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet.